Leitfähigkeiten, Kapazitäten und Potentiale im Silberbromid

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dietmar Hoeschen
aus Altenbeken

Göttingen 1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0046

Leitfähigkeiten, Kapazitäten und Potentiale im Silberbromid

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dietmar Hoeschen
aus Altenbeken

Göttingen 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Jost

Korreferent: Prof. Dr. H.-U. Harten

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 7. 1966

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Jost, danke ich für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit.
Herrn Professor Dr. K. Hauffe, Herrn Dr. D. Frenzel und Herrn Dr. J. Nölting bin ich für viele Diskussionen und Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung 1

1. Einleitung 2

2. Problemstellung 3
2.1 Dipolrelaxation 3
2.2 Grenzschichteffekte 6
2.2.1 Erscheinungen in oberflächennahen Schichten 6
2.2.2 Elektrodenprozesse 8

3. Bisherige Untersuchungen 11
3.1 Theoretische Ansätze 11
3.2 Meßergebnisse 14

4. Experimentelles 16
4.1 Elektrische Anordnungen 16
4.1.1 Wechselstrommessungen 16
4.1.2 Gleichstrom- und Sondenmessungen . . 18
4.2 Aufbau der Meßzelle und des Ofens 19
4.3 Herstellung der Proben 24
4.3.1 Herstellung des Silberbromids 24
4.3.2 Reinigung des Silberbromids durch Zonenschmelzen 25
4.3.3 Ziehen der Einkristalle 26
4.3.4 Aufbringen der Elektroden 28
4.3.5 Dotierung 32

5. Meßergebnisse 35
5.1 Potentialmessungen 35
5.2 Messungen mit Wechselstrom 42

6. Diskussion 48

7. Literaturverzeichnis 58

Zusammenfassung

Bei Leitfähigkeitsmessungen mit Wechselstrom an Silberhalogeniden stellt man fest, daß die Impedanz der Probe, besonders bei hohen Temperaturen, große kapazitive Anteile enthält.
In der vorliegenden Arbeit wurden reine und mit Cadmiumbromid dotierte Silberbromid-Einkristalle untersucht.
Es wurde die Wechselstrom-Impedanz und die Gleichstromleitfähigkeit dieser Proben zwischen Silberelektroden gemessen; bei den Gleichstrommessungen wurde der Potentialverlauf längs der Probe mit Sonden aus metallischem Silber bestimmt.
Die Messungen mit Wechselstrom zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von FRIAUF (1). Das gilt jedoch nur für die undotierten Proben. Bei dotierten Kristallen findet man schon bei tiefen Temperaturen (120 °C bis 180 °C) große Kapazitäten.
Die Sondenmessungen zeigen, daß der Potentialverlauf im Inneren der Kristalle linear ist, daß vor den Elektroden jedoch Potentialsprünge auftreten. Die Höhe dieser Sprünge ist von der Temperatur, der äußeren Spannung und der Dotierung abhängig.
Zur Deutung der Messungen werden zwei mögliche Bilder diskutiert:
a) Vor dem Metall der Elektrode bildet sich infolge besonderer Potentialverhältnisse eine Doppelschicht aus.
b) Der Stromfluß verändert die Kontaktfläche zwischen Metall und Kristall.
Beide Bilder erklären die Meßergebnisse nur zum Teil. Erst eine Verbindung beider Deutungsmöglichkeiten wird den Beobachtungen gerecht.

1. Einleitung

Die Eigenschaften des Silberbromids sind weitgehend untersucht worden. Das hat seinen Grund einmal in der Verwendung dieser Substanz in der Photographie; andererseits eignet sie sich besonders wegen ihres einfachen Gitteraufbaus (Kochsalzgitter), ihres niedrigen Schmelzpunktes und ihres Fehlordnungstyps (Frenkelfehlordnung (2,3)) für experimentelle und theoretische Untersuchungen.

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit können über die Art der Ladungsträger, ihre Konzentration und ihre Beweglichkeit Auskunft geben. Die Leitfähigkeit des Silberbromids, ihre Abhängigkeit von der Temperatur (3,4,5,6), dem Druck (3,7,8), der Dotierung (3,5,6,9), dem Brom-Partialdruck (10,11), den Elektroden (1,10,11), den Korngrenzen (3,12) und der Frequenz (1) sind gut bekannt. Der Transport elektrischer Ladungen geschieht fast ausschließlich durch Kationen auf Zwischengitterplätzen und durch Kationenleerstellen, wie man aus Überführungsmessungen (3,13) und Messungen der Elektronen- und Defektelektronenleitung (10,11) ermittelt hat. Die Beweglichkeit der Ladungsträger auf Zwischengitterplätzen ist größer als die der Kationenleerstellen (6,14).

Ein großer Teil dieser Informationen über den Leitungsmechanismus im Silberbromid ist aus Leitfähigkeitsmessungen mit Wechselstrom gewonnen. Die Frequenzen lagen dabei im allgemeinen im Hörbereich, also zwischen 50 Hz und 20 kHz.

Im Prinzip besteht die Meßanordnung aus einem Plattenkondensator, nämlich den beiden Elektroden, der mit dem Dielektrikum - dem Silberbromid - gefüllt ist. Der Imaginärteil der komplexen Impedanz läßt sich aus den geometrischen Abmessungen und der Dielektrizitätskonstante berechnen. Die Dielektrizitätskonstante hat den Wert 13,1 bei 20 °C und 10^6 Hz (15), die Temperaturabhängigkeit $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT}$ beträgt $1{,}4\cdot10^{-3}\ (^{\circ}C)^{-1}$.

Der Wert der beobachteten Dielektrizitätskonstante stimmt

recht gut mit dem von ROBERTS (16) auf der Grundlage der Gleichung von CLAUSIUS und MOSOTTI berechneten überein. Bei Leitfähigkeitsmessungen mit Frequenzen im Hörbereich und bei Temperaturen zwischen 180 °C und dem Schmelzpunkt beobachtet man jedoch Kapazitäten, die um den Faktor 10^5 größer sein können als die aus der geometrischen Anordnung und der Dielektrizitätskonstante berechneten (1,17). Diese Kapazitäten hängen stark von der Frequenz, der Temperatur und der Dotierung ab.
Es stellte sich die Frage, ob diese großen Kapazitäten durch Vorgänge im Kristallinneren - etwa durch Dipolrelaxation - oder durch Vorgänge an den Elektroden hervorgerufen werden.

2. Problemstellung

2.1 Dipolrelaxation

BRECKENRIDGE (18,19) beobachtete als erster bei Leitfähigkeitsmessungen an Alkali- und Silberhalogeniden mit Frequenzen im Hörbereich ein anomales Verhalten des Verlustfaktors $tg\delta$:

$$tg\delta = \frac{1}{R\omega C}$$

R = Probenwiderstand
ω = Kreisfrequenz
C = Probenkapazität
Die Abhängigkeit des Verlustfaktors von der Temperatur bei fester Frequenz bzw. von der Frequenz bei konstanter Temperatur wies auf einen Debyeschen Relaxationsprozeß hin. Schon vorher hatten STASIW und TELTOW (6,20) angenommen, daß sich im Silberbromid, das mit zweiwertigen Kationen dotiert ist (zum Beispiel Cadmiumbromid oder Bleibromid), Assoziate bilden, bestehend aus einem zweiwertigen Kation und einer Kationenleerstelle. Diese Assoziate haben den Charakter von Dipolen, da das Cd^{++}-Ion oder Pb^{++}-Ion gegenüber dem Gitter einfach positiv geladen ist, die Kationenlücke dagegen einfach negativ.

Durch weitere Messungen verschiedener Autoren konnten die Ergebnisse von BRECKENRIDGE zum großen Teil bestätigt werden.
Zur Interpretation der Meßergebnisse wurde angenommen, daß die Assoziate die Maxima des Verlustfaktors verursachen. Diese Annahme ist begründet, weil offensichtlich Dipole in den Kristallen vorhanden sein müssen; man findet nämlich neben dem durch die Leitfähigkeit bestimmten $tg\delta_L$ zusätzlich einen Verlustfaktor $tg\delta_D$, der sich gut durch die Debyesche Gleichung beschreiben läßt (21) :

$$tg\delta_D \sim \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$$

τ ist dabei eine für die Ausrichtung der Dipole im Feld charakteristische Relaxationszeit.
LIDIARD (22) konnte für Dipolkomplexe in Substanzen mit NaCl-Gitter den Verlustfaktor $tg\delta_D$ berechnen:

$$tg\delta_D = \frac{8a^2e^2N_ip}{3kT\varepsilon} \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$$

Dabei ist a der Abstand zwischen Anion und Kation, e die Elementarladung, N_i die Fremdionenkonzentration, p der Assoziationsgrad N_{Dipol}/N_i , ε die Dielektrizitätskonstante und k die Boltzmannkonstante.
Diese Formel wird durch die Verlustfaktormessungen von TELTOW und WILKE (23) an reinem und mit Cadmiumbromid dotierten Silberbromid bestätigt. Die Autoren haben zwischen -170 und -90 °C mit einer Frequenz von 800 Hz gemessen. Die Proportionalität zwischen der Cd^{++}- Ionenkonzentration und der Höhe des Maximums des Verlustfaktors deutet auf eine vollständige Assoziation hin. Nach LIDIARD (22) gilt für den Grad der Assoziation unmittelbar benachbarter Fremdionen mit überschüssiger positiver Ladung und Kationenleerstellen:

$$\frac{p}{(1-p)^2} = zN_i \exp\left(\frac{G_A}{kT}\right)$$

z = Anzahl der möglichen Dipolorientierungen der nächsten Nachbarn (beim NaCl-Gitter: 12)

G_A = Gibbs Energie der Assoziation

Der Assoziationsgrad ist also von der Fremdionenkonzentration und stark von der Temperatur abhängig. Die Assoziationsenergien liegen in der Größenordnung einiger Zehntel eV.

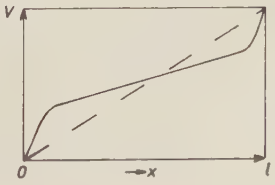
Außer Dipolen, die durch die Dotierung mit zweiwertigen Kationen oder Anionen erzeugt werden, scheinen im Silberbromid keine weiteren Dipole vorhanden zu sein. BRECKENRIDGE (18) deutete noch die Möglichkeit an, daß Leerstellen und Kationen auf Zwischengitterplätzen Assoziate bilden könnten. Aber nach GRIMLEY (24) dürfte die Lebensdauer solcher Dipole selbst bei sehr tiefen Temperaturen viel zu kurz sein, als daß sie einen Beitrag zum Verlustfaktor leisten könnten.

Für die im Bereich höherer Temperaturen beobachteten großen Kapazitäten dürften Dipole irgendwelcher Art nicht die Ursache sein. Denn einmal beobachtet man auch an extrem reinen Kristallen die hohen Kapazitäten, zum anderen nimmt die Konzentration der Assoziation mit steigender Temperatur stark ab. CHRISTY (25) schließt sogar aus seinen Messungen der Thermokraft an mit Cadmiumbromid dotiertem Silberbromid, daß bis zu Fremdionenkonzentrationen von 1 Molprozent oberhalb 100 °C die Assoziation vernachlässigbar klein sei.

Wahrscheinlich sollten demnach Vorgänge an den Elektroden die hohen Kapazitäten hervorrufen.

Durch eine Messung des Potentialverlaufs in der Probe könnte man feststellen, ob vor den Elektroden Potentialsprünge auftreten (Abb.1), oder ob der Potentialverlauf linear ist.

Abb.1



V = äußeres elektrisches Potential

x = Orstkoordinate, die den Abstand zwischen den Elektroden (x=0, x=l) und den zu den Elektroden parallelen Kristallflächen beschreibt.

2.2 Grenzschichteffekte

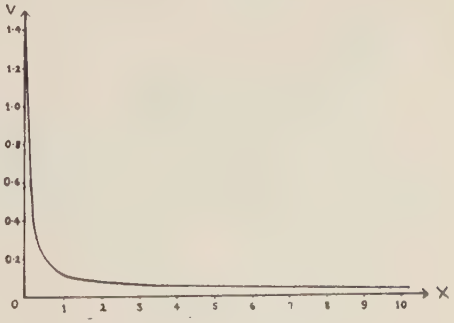
Im Folgenden wird unter dem Begriff "Elektrode" stets das Zweiphasensystem Metall/Metallsalz mit gemeinsamem, potentialbestimmenden Ion verstanden.
Werden die hohen Kapazitäten nicht durch Effekte im Kristallinneren bedingt, so ist bei den Vorgängen an der Phasengrenze Silber-Silberbromid grundsätzlich zwischen zwei Möglichkeiten zu unterscheiden:
a) Entweder ist für den Transport der Ladungsträger der Schritt Metall-Kristall bzw. Kristall-Metall unmittelbar durch die Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend, oder
b) die Ladungsträger werden beim Durchtritt durch die Grenzschicht vor der Phasengrenze in der oberflächennahen Schicht gebremst.

2.2.1 Erscheinungen in oberflächennahen Schichten

Bei allen Vorgängen innerhalb eines Kristalls muß bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes die lokale Elektroneutralität gewahrt bleiben. Diese Voraussetzung entfällt, sobald es sich um Grenzschichten handelt. Diese Grenzschichten können sich ausbilden zwischen Festkörper und Vakuum oder einem angrenzenden Medium, wie zum Beispiel Gas, Flüssigkeit oder einer anderen festen Phase. Fast immer werden sich Raum- oder Flächenladungen bilden, welche die Ursache für starke elektrische Felder sein können. LEHOVEC (26) untersuchte Grenzschichten in Ionenkristallen, die an ein Vakuum grenzen. Er geht von Kristallen aus, die im Inneren exakt stöchiometrisch zusammengesetzt sind. Im Falle von Schottkyfehlordnung entsteht eine Oberflächenladung dadurch, daß sich die zur Leerstellenbildung notwendigen Energien für Kationen und Anionen unterscheiden. Ionen einer bestimmten Art werden bevorzugt an der Oberfläche angelagert. Für NaCl erhält LEHOVEC eine positive Flächenladung, die eine Potentialdifferenz von 0,28 V der Oberfläche gegenüber dem Kristallinneren ergibt. Die negative Raumladung verteilt sich auf eine Schicht bis zu einer

Dicke von etwa 10^{-5} cm (ungefähr 200 Gitterebenen);dieser Wert gilt für eine Temperatur von 600 ^{o}K.
Im Prinzip lassen sich die Rechnungen von LEHOVEC auch auf Kristalle mit Frenkelfehlordnung anwenden. Für die vorliegende Untersuchung sind jedoch nicht so sehr die Grenzschichteigenschaften des Systems Ionenkristall-Vakuum, sondern die der Phasengrenze Ionenkristall-Metall von Interesse. Die Verhältnisse am System Silber-Silberbromid sind von GRIMLEY und MOTT (27) untersucht worden. Sie machten bei ihren Rechnungen folgende Voraussetzungen:
a) Für die Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze sind im wesentlichen nur die Silberionen zu berücksichtigen.
b) Die Bromionen und Elektronen können vernachlässigt werden.
c) Auch in sehr dünnen Schichten von nur wenigen Atomlagen soll die Poisson-Gleichung gelten.
d) Die Oberfläche soll ideal sein.
e) Die in der Grenzschicht des Ionenkristalls auftretenden großen Veränderungen sollen keine Rückwirkungen auf das Gitter selbst haben.
Sicherlich ist keine einzige dieser Voraussetzungen exakt erfüllt. Insofern ergeben die Rechnungen von GRIMLEY und MOTT keine quantitativ richtigen Ergebnisse, aber doch ein qualitativ zutreffendes Bild. Aus dem Vergleich der Verteilungsfunktionen der Silberionen im Metall und im Ionenkristall ergibt sich, daß sich das metallische Silber gegenüber dem Kristallinneren positiv auflädt (Abb.2):

Abb.2
Potentialverlauf in der Nähe der Phasengrenze Silber-Silberbromid nach GRIMLEY und MOTT (27)
V = Potential in Volt
x = Abstand von der Phasengrenze in Einheiten von 10^{-7} cm



Gleichzeitig bildet sich vor der Grenzfläche im Kristall eine negative Raumladung aus, weil die Kationenleerstellen in der Grenzschicht stark angereichert werden, während die Konzentration der Kationen auf Zwischengitterplätzen beträchtlich herabgesetzt wird (Abb.3).

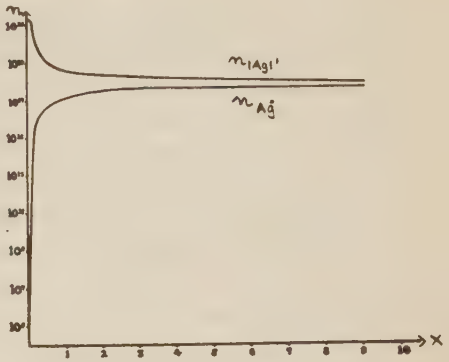


Abb.3
Ladungsträgerkonzentrationen in der Nähe der Phasengrenze Silber-Silberbromid nach GRIMLEY und MOTT (27)
n = Zahl pro Einheitsvolumen
x = Abstand von der Phasengrenze in Einheiten von 10^{-7} cm

Nach TELTOW (6) unterscheiden sich die Beweglichkeiten der beiden Ladungsträgersorten, nämlich der Kationen auf Zwischengitterplatzen und der Kationenleerstellen, insbesondere bei höheren Temperaturen nur wenig. Man sollte also infolge der um Größenordnungen erhöhten Ladungsträgerkonzentration in der Grenzschicht eine höhere Leitfähigkeit erwarten als im Kristallinneren. Die Eigenschaften der Grenzschicht sollten also beim Stromfluß nicht zu einer Ladungsträgerstauung führen und damit die großen Kapazitäten verursachen.

2.2.2 Elektrodenprozesse

CABRERA und MOTT (28) sowie DEWALD (29) haben zur Ableitung ihrer Theorie über die Oxydation von Metallen ein Modell für die Phasengrenze angenommen, wie es Abbildung 4 zeigt.

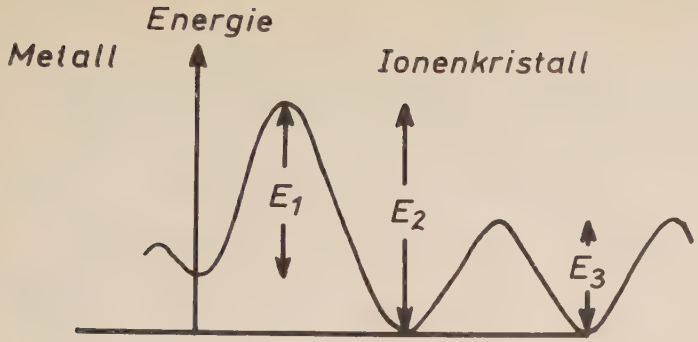


Abb.4

E_1 ist die Energieschwelle, welche ein Ion beim Übergang vom Metall zum Ionenkristall überwinden muß, E_2 diejenige Energie, die ein Ion beim Übergang vom Ionenkristall zum Metall aufbringen muß. E_3 ist die Schwellenenergie für die Wanderung der Ionen im Kristall. Die Skizze ist rein schematisch, die Höhe der Potentialschwellen willkürlich.
Ein äußeres Feld soll zunächst nicht vorhanden sein. Außerdem sollen im wesentlichen nur die Silberionen an dem Austausch über die Phasengrenze beteiligt sein. Im Gleichgewicht der Reaktion

$$Ag(\text{Metall}) \rightleftharpoons Ag^+(\text{Kristall}) + e^-(\text{Metall})$$

tritt die gleiche Anzahl von Ionen aus dem Metall aus wie abgeschieden wird. Bis zur Einstellung des Gleichgewichtes kann infolge der unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen in den beiden Phasen und der verschiedenen Energieschwellen ein größerer Strom Silberionen in der einen als in der anderen Richtung fließen. Dadurch bildet sich eine Doppelschicht aus, die eine Potentialdifferenz ψ zwischen Metall und Ionenkristall ergibt. Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn die elektrochemischen Potentiale η der Ionen in beiden Phasen gleich sind.

$$\eta_{Ag^+(\text{Metall})} = \eta_{Ag^+(\text{Ionenkristall})} \text{ , mit } \eta_i = \mu_i + F\psi$$

μ_i = chemisches Potential der Ag^+-Ionen in der Phase i.
Nach GLASSTONE, LAIDLER und EYRING (30) läßt sich der Transport der Ladungsträger pro Zeiteinheit und Fläche aus dem Metall in den Kristall, der einer Stromdichte entspricht, durch folgende Gleichung beschreiben:

$$i_1 = a_{Ag^+(Metall)} k_1 \exp\left(\frac{\alpha F \psi}{RT}\right)$$

Der Transport der Ionen in umgekehrter Richtung ergibt:

$$i_2 = -a_{Ag^+(Ionenkristall)} k_2 \exp\left(\frac{-(1-\alpha) F \psi}{RT}\right)$$

$a_{Ag^+(Metall)}$ und $a_{Ag^+(Ionenkristall)}$ sind die Aktivitäten der Silberionen in den beiden Phasen, k_1 und k_2 die beiden Geschwindigkeitskonstanten, gegeben durch:

$$k_1 = k_1' \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)$$

$$k_2 = k_2' \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)$$

α ist der Durchtrittsfaktor; er hat etwa den numerischen Wert 0,5 und berücksichtigt die Tatsache, daß für ein Teilchen zur Erreichung des Scheitelpunktes der Energieschwelle nur etwa die Hälfte des elektrischen Potentials maßgebend ist. k_1' und k_2' hängen nicht mehr wesentlich, zum Beispiel exponentiell, von der Temperatur ab.
Die Gesamtstromdichte i verschwindet im Gleichgewicht:

$$i = i_1 + i_2 = 0$$

$$i_1 = -i_2 = i_o$$

i_o wird als Austauschstrom bezeichnet.
Wird ein äußeres Potential angelegt, so bleiben die abgeleiteten Gleichungen weiterhin gültig; nur bedeutet jetzt ψ die Summe aus dem Gleichgewichtspotential ψ_{Gl} und dem äußeren Potential ψ_a.

$$\psi = \psi_{Gl} + \psi_a$$

Damit erhält man:

$$i = i_1 + i_2 = i_o \exp\left(\frac{\alpha F \psi_a}{RT}\right) - i_o \exp\left(\frac{-(1-\alpha) F \psi_a}{RT}\right)$$

Wenn $F\psi_a \ll RT$ ist, wenn ψ_a also bei Zimmertemperatur von der Größenordnung Millivolt ist, lassen sich die Exponentialfunktionen in eine Reihe entwickeln. Glieder von quadratischer und höherer Ordnung bleiben unberücksichtigt.

$$i = i_o \left(1 + \frac{\alpha F \psi_a}{RT} - \left(1 - \frac{(1-\alpha) F \psi_a}{RT}\right)\right) = i_o \frac{F \psi_a}{RT}$$

Wenn man also den Strom und ψ_a kennt, so kann man aus dem Anstieg der Geraden $i = f(\psi_a)$ den Austauschstrom i_o berechnen.
Die Austauschstromdichten an Metallelektroden in wässrigen Elektrolyten haben Werte zwischen 10^{-15} und 1 A cm^{-2}. Bei geschmolzenen Salzen erhält man wesentlich höhere Werte. Von einer russischen Arbeitsgruppe wurden für das System Pt-$AgNO_3$ Austauschströme von mehreren hundert A cm^{-2} gemessen (31). Die scheinbare Aktivierungsenergie für die Elektrodenreaktion wurde zu (5 ± 1,5) kcal Mol^{-1} bestimmt.

3. Bisherige Untersuchungen

3.1 Theoretische Ansätze

FRIAUF (1) hat zur Deutung seiner Experimente eine Theorie entwickelt, die im wesentlichen auf den Arbeiten von JAFFE (32,33) und MAC DONALD (34,35) aufbaut. Er betrachtet die Fehlstellen im Silberbromid, also die Kationen auf Zwischengitterplätzen und die Kationenleerstellen, als Ladungsträger in einem Kontinuum mit der Dielektrizitätskonstante ϵ.
Die Gleichgewichtskonzentration $n_{Ag^{\cdot}} = n_{|Ag|'} = n_o$, die Beweglichkeiten $u_{Ag^{\cdot}}$ und $u_{|Ag|'}$ sowie die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für das Entstehen und k_2 für die Rekombination der Ladungsträger zu neutralen Teilchen sollen nur von der Temperatur abhängen. Weiterhin soll die Einsteinsche Beziehung gelten:

$$\frac{u}{D} = \frac{e}{kT}$$

Für einen symmetrischen Kristall mit ebenen, planparallelen Oberflächen gelten dann die Gleichungen:

$$\frac{\partial n_{Ag^{\cdot}}}{\partial t} = -u_{Ag^{\cdot}} \frac{\partial (n_{Ag^{\cdot}} E)}{\partial x} + D_{Ag^{\cdot}} \frac{\partial^2 n_{Ag^{\cdot}}}{\partial x^2} + k(n_o^2 - n_{Ag^{\cdot}} n_{|Ag|'})$$

$$\frac{\partial n_{|Ag|'}}{\partial t} = u_{|Ag|'} \frac{\partial (n_{|Ag|'} E)}{\partial x} + D_{|Ag|'} \frac{\partial^2 n_{|Ag|'}}{\partial x^2} + k(n_o^2 - n_{Ag^{\cdot}} n_{|Ag|'})$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (n_{Ag^{\cdot}} - n_{|Ag|'})$$

Mit E bezeichnet er dabei ein elektrisches Feld. Der Koordinatenursprung sei in die Mitte des zylindrischen oder rechteckigen Kristalls gelegt. Die Länge des Kristalls sei 1. In den beiden ersten Gleichungen beschreiben die beiden ersten Terme rechts vom Gleichheitszeichen den Einfluß des elektrischen Feldes E, die nächsten Terme kennzeichnen die Diffusion, und die dritten berücksichtigen die Entstehung und die Rekombination der Ladungsträger. Dabei sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 zu k zusammengefaßt worden; zwei kleine Terme $k_1 n_o^2 \, n_{Ag^{\cdot}} n_{|Ag|'}/N$ (N ist die Gitterkonzentration) wurden vernachlässigt. Zur Lösung der Gleichungen werden zwei Annahmen gemacht: Für eine äußere Spannung $U = U_o + U_1 e^{j\omega t}$ sollen sich die Konzentrationen $n_{Ag^{\cdot}}$ und $n_{|Ag|'}$ entsprechend den Gleichungen

$$n_{Ag^{\cdot}, |Ag|'}(x,t) = n_{oAg^{\cdot}, |Ag|'}(x) + n_{1Ag^{\cdot}, |Ag|'}(x) e^{j\omega t}$$

ändern. Wenn keine äußere Spannung anliegt, die zeitunabhängig ist, soll außerdem gelten:

$$E_o(x) = 0 \qquad \text{und} \qquad n_{oAg^{\cdot}, |Ag|'}(x) = n_o$$

Mit diesen Annahmen lassen sich die Differentialgleichungen

in ein System linearer, homogener Gleichungen überführen:

$$j\omega n_{1Ag^{\cdot}} = -u_{Ag^{\cdot}} n_o \frac{dE_1}{dx} + D_{Ag^{\cdot}} \frac{d^2 n_{1Ag^{\cdot}}}{dx^2} - k n_o (n_{1Ag^{\cdot}} + n_{1|Ag|'})$$

$$j\omega n_{1|Ag|'} = u_{|Ag|'} n_o \frac{dE_1}{dx} + D_{|Ag|'} \frac{d^2 n_{1|Ag|'}}{dx^2} -$$

$$- k n_o (n_{1Ag^{\cdot}} + n_{1|Ag|'})$$

$$\frac{dE_1}{dx} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (n_{1Ag^{\cdot}} - n_{1|Ag|'})$$

Die Näherungen sind sicherlich vernünftig für kleines U_1, d. h., für eine lineare Beziehung zwischen Strömen und Spannungen. Das Gleichungssystem läßt sich nun lösen; es ist jedoch notwendig, über die Randbedingungen bestimmte Annahmen zu machen, zum Beispiel, welche Ladungsträgersorte in welchem Maße vor den Elektroden blockiert wird. In der Abbildung 5 sind einige Ergebnisse von FRIAUF wiedergegeben.

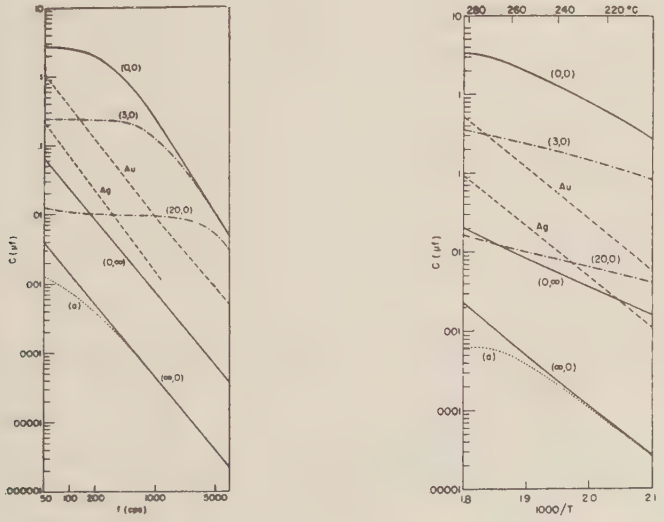


Abb.5

Bei der Auftragung von log C gegen 1/T wurde eine Frequenz von 200 Hz als Parameter gewählt, log C wurde gegen log f (f = Frequenz) bei einer Temperatur von 253 °C als Parameter aufgetragen.
Die Zahlen in den Klammern geben den Grad des freien Grenzübertritts der Ladungsträger an. Zum Beispiel bedeutet (0,∞), daß die positiven Ladungsträger blockiert sind, die negativen dagegen die Grenzschicht frei passieren können.
Die Kurven, die mit Ag und Au indiziert sind, sind Meßergebnisse.
Bei dieser Theorie sind nicht die besonderen Verhältnisse berücksichtigt worden, wie sie sich aus den Überlegungen von LEHOVEC (26) und GRIMLEY und MOTT (27) in der Nähe der Phasengrenze ergeben. Die Oberfläche des Silberbromids wurde als ideal eben angenommen, an jeder Stelle sollte idealer Kontakt zum Metall bestehen. Diese Voraussetzungen entsprechen sicherlich nicht der Realität. Inwieweit sie die theoretischen Ergebnisse beeinflussen, wird noch diskutiert.

3.2 Meßergebnisse

Bisher sind im wesentlichen von zwei Autoren experimentelle Ergebnisse über die am System Silber-Silberbromid auftretenden hohen Kapazitäten veröffentlicht worden: von FRIAUF (1) und RALEIGH (36).
FRIAUF hat die Impedanzen von Silberbromid mit Silber - und Goldelektroden gemessen; das Metall wurde auf die Kristalle aufgedampft. Er fand Zusammenhänge zwischen den beobachteten Kapazitäten und der Temperatur einerseits sowie den Frequenzen andererseits. Einige seiner Ergebnisse sind in der Abbildung 5 wiedergegeben.
Diese Ergebnisse stimmen mit seiner Theorie nur schlecht überein. Die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Meßergebnisse wird am besten beschrieben, wenn man annimmt, daß die negativen Ladungsträger vor dem Metall der Elektrode vollständig blockiert, die positiven jedoch ungehindert entladen werden. Die Absolutwerte werden aber von

der Theorie unter dieser Annahme um den Faktor 40 zu niedrig angegeben. In der Auftragung von log C gegen 1/T schwanken die Werte für die scheinbaren Aktivierungsenergien bei FRIAUF zwischen 19 und 32 kcal Mol^{-1}, je nach Probe und Frequenz. Zwei mit 0,1 Molprozent Cadmiumbromid dotierte Preßtabletten zeigten keine wesentliche Änderung der Kapazitäten. Das lag aber wohl daran, daß die Messungen, die bei Temperaturen zwischen 210 °C und 292 °C ausgeführt wurden, schon im Bereich der Eigenleitung lagen.

RALEIGH (36) bestimmte die Kapazitäten von festem Silberbromid gegen Platin- oder Goldelektroden. Er benutzte als reversible Elektrode eine Brom- oder Silberelektrode. Die Meßmethode bestand darin, daß RALEIGH eine feste Gleichspannung an die Zelle legte, die er dann sprunghaft erhöhte oder verminderte. Aus der zeitlichen Änderung des Stromes ließen sich die Elektrodenkapazitäten bestimmen. RALEIGH fand Kapazitäten zwischen 200 und 300 $\mu F\ cm^{-2}$, die im wesentlichen unabhängig von der Temperatur (zwischen 246 und 293 °C) und der Zellenspannung waren.

Daß die Größenordnung dieser Kapazitäten vernünftig ist, zeigen die Messungen von russischen Arbeitsgruppen (37-40) an einem Gemisch von 85 Molprozent ZrO_2 und 15 Molprozent CaO mit O_2 - und CO_2+O_2 - Elektroden. Die Ladungsträger sind in dieser Substanz die O^{--}-Ionen. Eine dieser Arbeitsgruppen (38) findet Werte zwischen 200 und 400 $\mu F\ cm^{-2}$. Spätere Messungen mit Wechselstrom ergeben wesentlich geringere Werte von etwa 10 $\mu F\ cm^{-2}$. Diese letzten Werte wurden aus Impedanzmessungen gewonnen; dabei nahmen die Autoren für die Elektrode folgendes Ersatzschaltbild an:

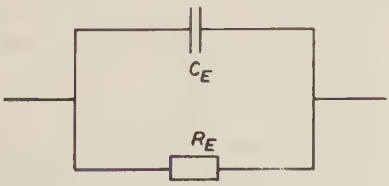


Abb.6

Verschiedene Proben hatten jedoch verschiedene "wahre" Kontaktflächen, obwohl das Metall in gleicher Weise aufgebracht worden war.
RALEIGH schloß aus der Analyse seiner Strom-Zeit-Kurven, daß mehrere unterschiedliche Prozesse, zwei oder drei, für die hohen Kapazitäten verantwortlich seien. Über die Art dieser Prozesse ist wenig bekannt. Jedoch scheint es, daß die Oberflächenbeschaffenheit des Kristalls und der Kontakt zwischen festem Elektrolyt und Metall entscheidend eingehen.

4. Experimentelles

4.1 Elektrische Anordnungen

Zur Untersuchung des Systems Silber-Silberbromid wurden zwei Methoden angewandt:
a) Der Wechselstromwiderstand des mit Silberelektroden versehenen Kristalls wurde bestimmt. Silberelektroden wurden aus dem Grunde gewählt, damit ein definiertes chemisches Potential vorgegeben war.
b) Der Potentialverlauf im Kristall bei zeitlich konstantem äußeren Feld wurde bestimmt.
Der Wechselstromwiderstand, insbesondere die Abhängigkeit des Real- und Imaginärteiles von der Temperatur und der Frequenz, ist bereits von FRIAUF (1) untersucht worden. FRIAUF fand jedoch keine Abhängigkeit der Kapazitäten von der Dotierung, wie MENNENÖH (17) sie beobachtet hatte.

4.1.1 Wechselstrommessungen

Der Wechselstromwiderstand wurde mit einer Anordnung gemessen, wie sie Abbildung 7 zeigt.
Ein Sender (Pegelsender der Firma Siemens. Frequenzbereich 20 Hz bis 20 kHz; Ausgangsspannung 50 mV bis 50 V) speiste die Wayne-Kerr-Brücke B 221. Mit dieser Impedanz-Brücke war es möglich, zwischen 200 Hz und 20 kHz Widerstände von 10^9 bis 9 Ohm und Kapazitäten von 0,1 pF bis 11,1 μF in

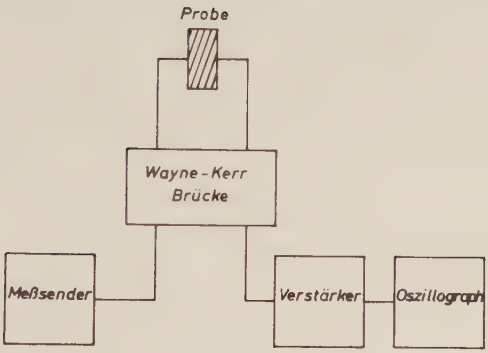


Abb.7

sieben Bereichen zu messen. Die Genauigkeit betrug 0,25 Prozent. Die effektiven Spannungen, die über die Brücke abfielen, betrugen 7,5 mV bei Widerständen $<$ 1 kOhm und 75 mV bei Widerständen $>$ 1 kOhm. Als Verstärker diente ein abstimmbarer Anzeigeverstärker (Rohde und Schwarz. UBM BN 12121), dessen Eingangswiderstand 1 MOhm betrug. Beim Abgleich der Brücke sollten noch Spannungen von 10 μV ausreichend verstärkt werden. Diese Bedingung erfüllte der Verstärker. Als Nullinstrument wurde ein Oszillograph (Telequipment) benutzt.

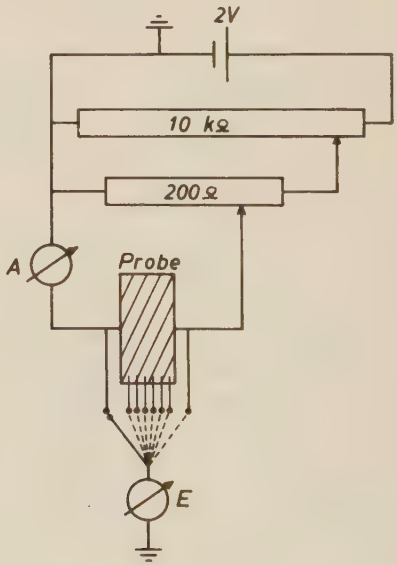
Die Leitungen zur Meßzelle waren abgeschirmt. Die dadurch auftretenden Kapazitäten (etwa 200 pF) konnten jedoch vernachlässigt werden, da die Brücke es gestattete, Impedanzen "in situ" zu messen. Sämtliche durch die Leitungen als Nebenschlüsse auftretenden Impedanzen wurden automatisch eliminiert. Weil die Ohmschen Widerstände der Kristalle immer $>$ 100 Ohm waren, der Widerstand der Zuleitungen jedoch weniger als 0,1 Ohm betrug, erforderten die an der Brücke abgelesenen Meßwerte keine Korrektur.

4.1.2 Gleichstrom- und Sondenmessungen

Der Verlauf des elektrischen Potentials im Kristall wurde mit Sonden gemessen. Als Sonden dienten Silberdrähte vom Durchmesser 0,25 mm. Sie wurden in 0,3 mm weite und etwa 3 mm tiefe Löcher im Kristall gesteckt. Die elektrische Anordnung ist in Abbildung 8 wiedergegeben.

Abb.8

A = Amperemeter
E = Elektrometer



Als Gleichspannungsquelle diente ein Bleiakkumulator. Über eine doppelte Potentiometerschaltung konnten verschiedene Spannungen abgegriffen werden. Während einer Messung, die nur wenige Sekunden dauerte, blieb die Spannung gut konstant.
Mit einem Lichtmarkengalvanometer der Firma Hartmann und Braun wurden die durch die Probe fließenden Ströme gemessen. Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug im empfindlichsten Bereich $0{,}236 \cdot 10^{-2}$ A/Skalenteil.

Die Spannungen an Elektroden und Sonden wurden mit einem Elektrometer gemessen (Keithley Instruments. Eingangswiderstand $\geqslant 10^{13}$ Ohm). Der Strom, der über das Elektrometer abfloß, war bei einer maximalen Spannung von 100 mV kleiner als 10^{-14} A. Die bei diesen Spannungen im Kristall auftretenden Stromdichten betrugen minimal 10^{-6} A cm^{-2}. Das Flächenverhältnis von Kristallelektrode zu Sonde war etwa 150 : 1. Die Sonde hatte aber einen wesentlich schlechteren Kontakt zum Silberbromid als das aufgedampfte Metall. Selbst wenn das effektive Flächenverhältnis mit 10^4 : 1 angenommen wurde, waren im ungünstigsten Fall die Stromdichten an den Sonden immer noch um den Faktor 10^4 kleiner als die Stromdichten an den Elektroden. Vor den Sonden sollte demnach kein Spannungsabfall aufgetreten sein, der mit einem beim Stromfluß sich bildenden Spannungsabfall vor den Elektroden vergleichbar ist. Außerdem wurde der Potentialverlauf im Kristallinneren durch die über die Sonden abfließenden Ströme nicht verändert.

4.2 Aufbau der Meßzelle und des Ofens

Die Messungen des Wechselstromwiderstandes und des Potentialverlaufs sollten bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen werden. Außerdem sollten die Untersuchungen in einer N_2-Schutzgasatmosphäre ausgeführt werden. Denn das Silberbromid wird bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Sauerstoff leicht oxydiert. Deshalb mußte die Meßzelle (Abb.9) vakuumdicht sein.

Abb.9

M = Messingkopf
K = Koaxialstecker
E = Edelstahlkapillare
P = Pyrexrohr
F = Führungsrohr
S = Stahlring
G = Glasstempel
D = Degussit-Isolierungen
A = AgBr-Kristall
L = Elektroden

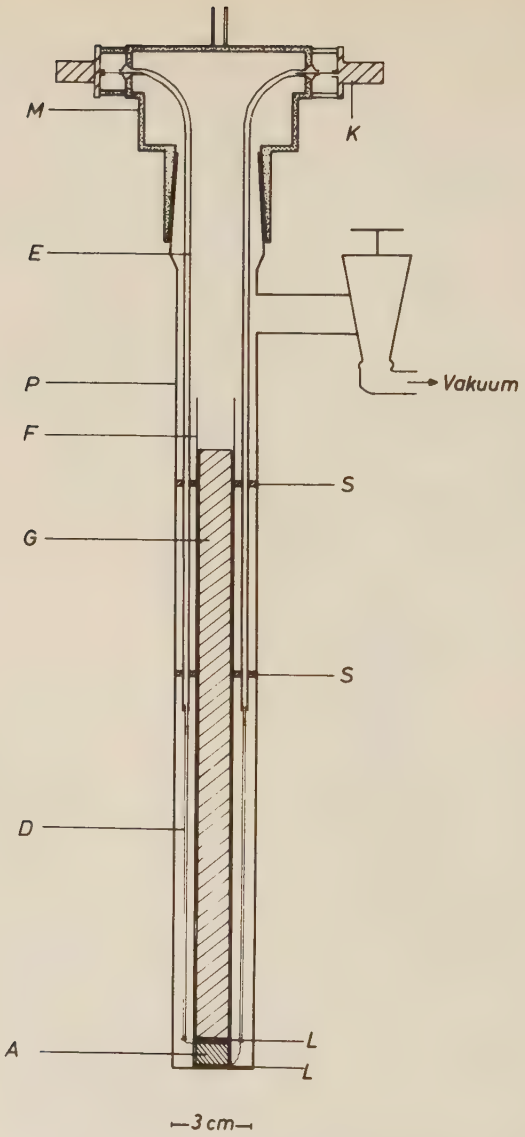
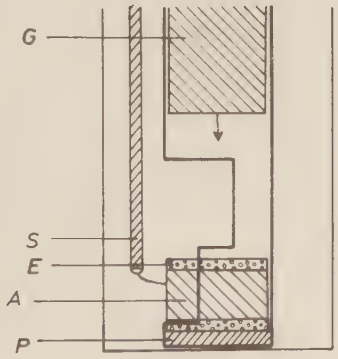


Abb.9

Durch den Kopf aus Messing waren die acht Meßleitungen - zwei Elektroden- und sechs Sondenleitungen - isoliert und vakuumdicht durchgeführt. Der Messingkopf war wassergekühlt. Er erwärmte sich deshalb auch bei hohen Temperaturen nicht. Der Schliff blieb immer kalt. Durch das Kühlwasser war eine direkte Verbindung zur Wasserleitung hergestellt. Infolgedessen waren der Zellenkopf wie auch alle anderen Geräte und die Abschirmung der Leitungen über die und an der Wasserleitung geerdet. Im Inneren der Zelle wurden die Meßdrähte aus Silber durch dünne Degussitröhrchen bis zur Probe geführt. Außerdem waren die Zuleitungen durch Edelstahlkapillaren bis in den Ofen hinein abgeschirmt. Zwei achtfach durchbohrte Edelstahlringe gaben den Meßleitungen und dem eigentlichen Probengefäß den notwendigen Halt. Das Probengefäß bestand aus einem längeren Rohr aus Pyrex. Es besaß an seinem unteren Ende eine besondere Öffnung für die Meßdrähte (Abb.10).

Abb.10

G = Glasstempel
S = Sonden- und Elektrodenzuführungen
E = Silberelektrode
A = AgBr-Kristall
P = Glasplatte

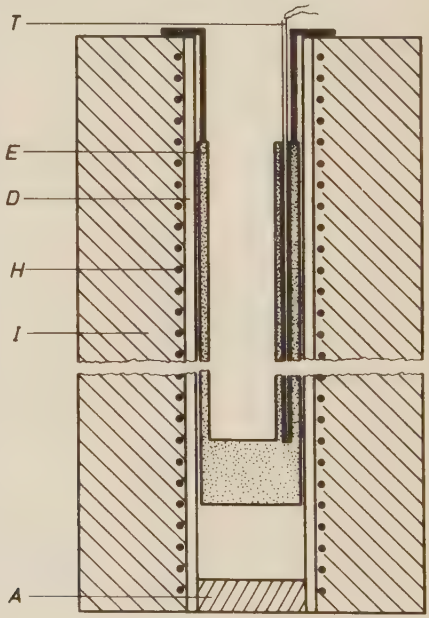


Dieses Rohr stand auf dem Boden der äußeren Zelle. Dadurch war ein guter Wärmekontakt zwischen Probe und Zellenboden gewährleistet. Ein Glasstempel mit einem Gewicht von 70 Pond drückte die flachen Silberzylinder mit definiertem Druck auf die versilberten Stirnflächen des zylindrischen Kristalls. Die Drähte waren an die Silberzylinder angeschweißt oder durch den Glasstempel angedrückt. Probemessungen ergaben keine unterschiedlichen Ergebnisse für beide Anordnungen. In einem Widerstandsofen mit einem Einsatz aus Edelstahl (Abb.11) konnte die

---

Abb.11

T = Thermoelement
E = Edelstahleinsatz
D = Degussitrohr
H = Heizwicklung
I = Isolierung
A = Asbest



Probe auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Der Edelstahleinsatz war geerdet, so daß auch die Probe selbst gut abgeschirmt war. Außerdem wurde durch diesen Einsatz ein zu großes Temperaturgefälle längs der Zelle vermieden. Die Messung ergab einen Temperaturgradienten von etwa 1 Grad/cm innerhalb der Zelle. Auf gleicher Höhe mit der Probe befand sich im Edelstahleinsatz ein Ni-CrNi-Thermoelement, das zur Temperaturmessung und -steuerung diente. Die Thermospannung wurde gegen 0 °C (Eiswasser) mit einem technischen Kompensator (Ruhstrat, Göttingen) und einem Galvanometer (Lange MGFO) gemessen. Der Lichtzeiger steuerte dabei über zwei Photozellen ein Relais (Abb.12), das den Heizstrom regulierte. Die Regelung ist schematisch in Abbildung 13 skizziert.

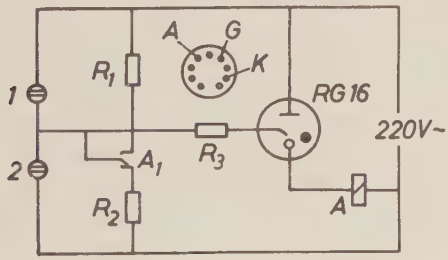


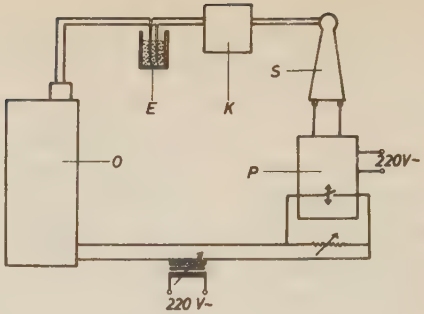
Abb.12

1,2 = Photowiderstände (Cd-Se)
A = Relais mit Verzögerungswicklung (1500 Ohm)
RG 16 = Cerberus Kaltkathodenröhre
R_1 = 10 MOhm
R_2 = 5 MOhm
R_3 = 150 kOhm
A_1 = Kontaktschalter

Mit dieser Anordnung war es möglich, die Temperatur hinreichend konstant zu halten. Die Schwankungen waren nicht größer als $\pm$0,25 Grad bei 300 °C.

Abb.13

E = Eiswasser
K = Kompensator
S = Spiegelgalvanometer mit Photozellen
P = Photozellenverstärker mit Relais
O = Ofen



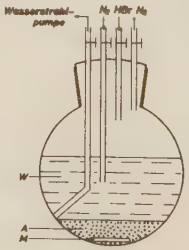
4.3 Herstellung der Proben

4.3.1 Herstellung des Silberbromids(41)

Bei der Herstellung des Silberbromids wurde auf Sauberkeit der größte Wert gelegt. Alle Gefäße waren mit Leitfähigkeitswasser (spezifische Leitfähigkeit $<10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1}) sorgfältig ausgekocht und anschließend ausgedämpft. Für die Umsetzungen wurde ausschließlich Leitfähigkeitswasser verwendet. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanzen mußten sämtliche Arbeiten bei gelb-rotem Licht ausgeführt werden.
Eine einmolare wässrige Lösung von HBr (p. a. Merck), die auf etwa 60 °C erwärmt war, tropfte unter Stickstoffatmosphäre in eine einmolare Lösung von $AgNO_3$ (p. a. Merck). Die $AgNO_3$-Lösung war in einem Kolben (Abb.14) auf 60 °C gebracht worden.

Abb.14

W = Waschwasser
A = AgBr
M = Magnetrührer



Ein Magnetrührer sorgte für eine gute Durchmischung der Lösungen. Der hellgelbe Niederschlag von AgBr wurde zehnmal mit warmem und zehnmal mit kaltem Wasser gewaschen. Eine Wasserstrahlpumpe saugte das Waschwasser ab, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte. Anschließend wurde der Kolben im Wasserbad auf etwa 70 °C erwärmt und über die Wasserstrahlpumpe evakuiert. Das Silberbromid wurde dann in einem Vakuumexsikkator scharf abgesaugt und schließlich im Hochvakuum zwölf Stunden bei 110 °C getrocknet. Man erhielt eine feinkörnige, hellgelbe Substanz.

4.3.2 Reinigung des Silberbromids durch Zonenschmelzen

Es war notwendig, das Silberbromid noch weiter durch Zonenschmelzen (42,43,44) zu reinigen.
Als Schmelzgefäße sind Schiffchen aus hochreinem Graphit (Graphit EK 49, Ringsdorff) geeignet (Abb.15), weil der Graphit sich leicht bearbeiten läßt und eine günstige Wärmeleitfähigkeit besitzt. Abbildung 16 zeigt das Schiff-

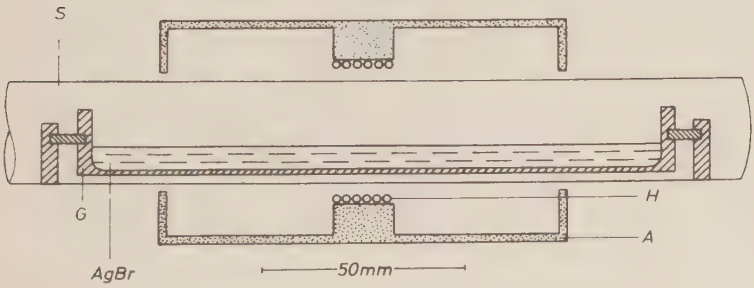
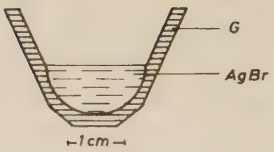


Abb.15

S = Supremaxrohr
G = Graphitschiffchen mit Stütze
H = Heizdraht
A = Asbest

Abb.16

G = Graphit



chen im Querschnitt.
Die Schiffchen wurden mit Leitfähigkeitswasser gespült, damit Graphiteinschlüsse im Kristallbarren vermieden wurden (43), und mehrere Stunden bei 950 °C im Hochvakuum geglüht. Anschließend wurden die Schiffchen mit AgBr gefüllt und in ein Supremaxrohr geschoben, das evakuiert und einige Male mit Brom-Dampf gespült wurde. Die Substanz wurde unter Brom-Atmosphäre aufgeschmolzen. Die aufgeschmolzene Zone war etwa 3 cm breit und wanderte mit einer Geschwindigkeit von 0,15 cm min^{-1} fünfzehnmal durch die Kristallbarren. Nach dem Erkalten ließen sich die Barren nicht aus den Schiffchen entfernen. Der Graphit ließ sich jedoch gut abschmirgeln; Graphiteinschlüsse waren nicht zu beobachten. Der Kristallbarren wurde in eine 2n $Na_2S_2O_3$-Lösung getaucht. Dadurch lösten sich die letzten noch an der Oberfläche haftenden Graphitteilchen ab (45). Nach wiederholtem Spülen mit Leitfähigkeitswasser und mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum bei 110 °C erhielt man einen wasserklaren, hellgelben Barren aus Silberbromid. Weil die Verteilungskoeffizienten für Verunreinigungen im Silberbromid teilweise größer und teilweise kleiner als 1 sind (42), konnte zur weiteren Verarbeitung nur ein etwa 9 cm langes Stück aus der Mitte des Barrens verwendet werden.

4.3.3 Ziehen der Einkristalle

Die Einkristalle wurden nach der Methode von BRIDGMAN (41,43,45,46) hergestellt (Abb.17). Als Tiegel diente ein Gefäß aus spektralreinem Graphit (Ringsdorff). Der Tiegel bestand aus Boden und zylindrischer Hülse. Infolge der guten Wärmeleitfähigkeit und der besonderen Form des

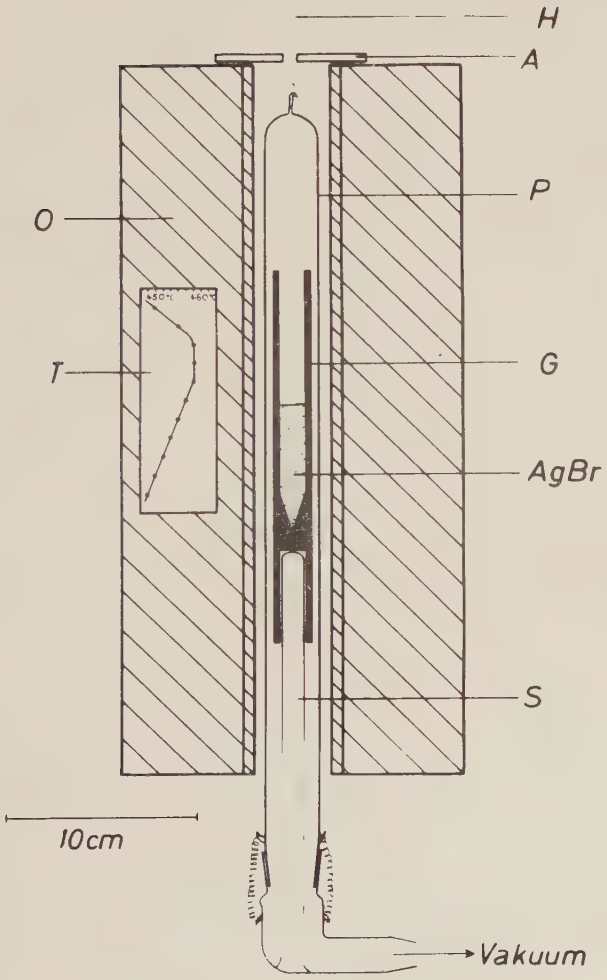


Abb.17

Abb.17

H = Stahlseil
A = Asbest
O = Ofen
P = Pyrexrohr
T = Temperaturprofil
G = Graphittiegel
S = Stützrohr aus Pyrex für den Tiegel

Bodens wirkte er als Kühlfinger und begünstigte die Keimbildung in der Spitze. Die Innenflächen des Tiegels waren mit weichem Papier poliert. Der Tiegel wurde der gleichen Vorbehandlung wie die Schiffchen unterworfen. Nach der Füllung mit dem Kristallbarren wurde der Tiegel in das Pyrexrohr eingesetzt. Das Rohr wurde mehrfach mit HBr-Dampf bei 200 °C gespült (44). Dadurch sollten die möglicherweise an den Tiegelwänden oder am Barren haftenden OH^--Ionen entfernt werden:

$$OH^- + HBr \longrightarrow H_2O + Br^-$$

Die OH^--Ionen scheinen für die Adhäsion zwischen Salz und Tiegel verantwortlich zu sein (47).
In der Tat ließen sich die Kristalle nach dieser Vorbehandlung später mühelos dem Tiegel entnehmen. Aufgeschmolzen wurden die Barren unter etwa 300 Torr HBr-Dampf, die Schmelze durchlief mit einer Geschwindigkeit von 1,6 cm/Stunde den Ofen. Man erhielt klare, blasenfreie, etwa 3 cm lange Kristalle.

4.3.4 Aufbringen der Elektroden

Die großen Mutterkristalle wurden manuell mit einer Laubsäge in 4 bis 6 mm starke Scheiben zerschnitten. Die Stirnflächen der Scheiben wurden auf sehr feinem Schmirgelpapier vorsichtig geschliffen. Die noch verbleibenden dünnen Kratzer auf den Oberflächen ließen sich durch kurzes Polieren auf mit 2n $Na_2S_2O_3$-Lösung getränkten Wolllappen vollständig beseitigen (45,48). Die Kristalle wurden dann sofort 14 Stunden mit bidestilliertem Wasser sorgfältig gespült und im Hochvakuum bei 200 °C getrocknet. Ein Polieren auf angerauhten Glasplatten führte oft,

insbesondere bei dotierten Kristallen, zur Bildung dünner, schwarzer Schichten auf den polierten Flächen.
In die Mantelflächen der Proben wurden fünf oder sechs 0,3 mm weite und etwa 3 mm tiefe Löcher gebohrt. Die Löcher waren gegeneinander etwas versetzt (Abb.18). Der Abstand der Mitte jedes einzelnen Loches von den Stirnflächen wurde mit einem Komparator auf $\pm$0,005 mm bestimmt.

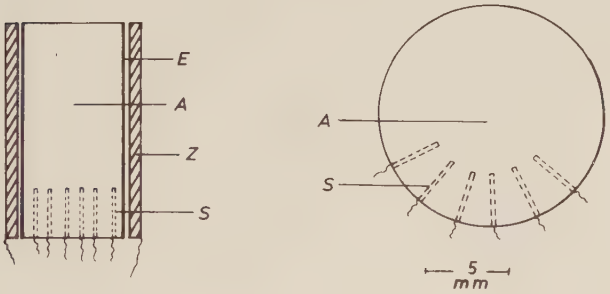
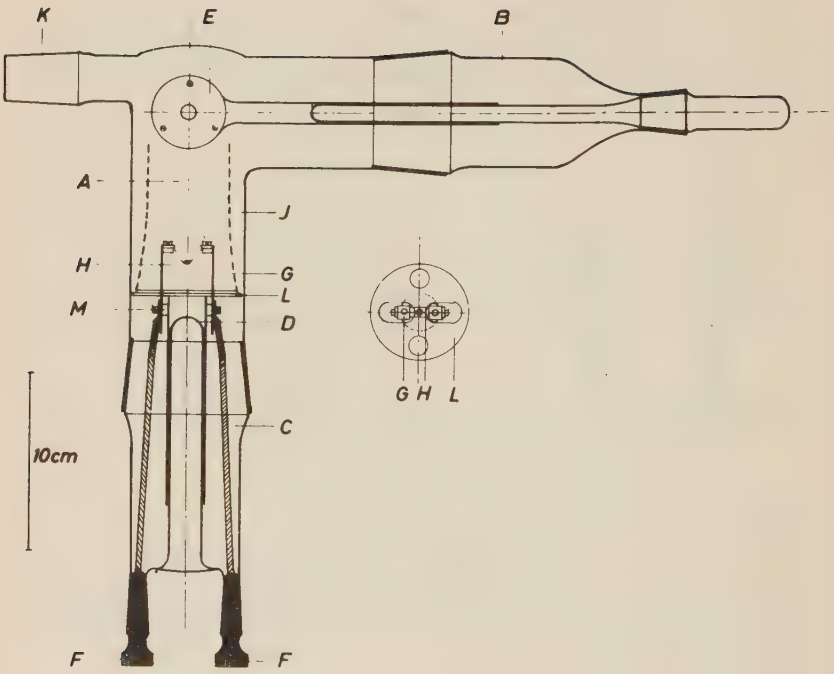


Abb.18

E = Silber aufgedampft plus Leitsilber
A = AgBr-Kristall
Z = Silberzylinder
S = Sonden

Besondere Sorgfalt war bei der Wahl des metallischen Kontaktes zum Kristall erforderlich, da die Vorgänge an den Elektroden untersucht werden sollten. Mehrere Möglichkeiten, das Metall auf die Oberfläche der Kristalle zu bringen, wurden ausprobiert.
Zunächst wurden plangeschliffene Silberplättchen auf die Stirnflächen der zylindrischen Proben gesetzt und durch das Gewicht eines Glasstempels leicht angedrückt. Einige Proben waren vorher mit Silber bedampft worden. Das Silber wurde im Vakuum aufgedampft (Abb.19), wobei der Druck nicht über $2 \cdot 10^{-5}$ Torr stieg. Die Dicke der aufgedampften Schicht betrug etwa 10^3 Å. Bei beiden Elektrodenanordnun-



A Hochvakuumraum
B Schliff für Probenhalterung
C Schliff für Verdampferofen
D Verdampferteil
E Probenhalter
F Stromzuführung
G Nickelstege
H Wolframschiffchen
J Glasdorn
K Hochvakuumanschluss
L Messingständer
Isolierung

Abb.19

gen erhielt man keine reproduzierbaren Ergebnisse. Insbesondere stieg bei Gleichstrommessungen der Gesamtwiderstand während der Messung bei gleicher Temperatur stark an. Bei Messungen mit Wechselstrom erhielt man statt des kapazitiven Imaginärteils der Impedanz manchmal Induktivitäten, die sich stark mit der Frequenz änderten. Das aufgedampfte Silber war nach dem Versuch immer verschwunden.
Offensichtlich war bei diesen Elektrodenanordnungen kein guter Kontakt gewährleistet.
Weiterhin bot sich die Möglichkeit, die Silberzylinder zu bromieren. Dazu wurde das Silber vier Stunden im Vakuum (Druck $< 10^{-5}$ Torr) bei 800 °C geglüht und anschließend auf 400 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden die Plättchen zwölf Stunden mit Brom-Dampf (p. a. Merck) behandelt; der Druck betrug etwa 170 Torr.
Nach WAGNER (49) beträgt der Wert der Zunderkonstante k' bei dem vorgegebenen Druck und 400 °C $2{,}3 \cdot 10^{-10}$ Mol cm^{-1} sec^{-1}. Die Dicke der Anlaufschicht läßt sich nach der Gleichung abschätzen:

$$\xi^2 = 2k'\tilde{v}t$$

ξ bedeutet die Schichtdicke, $\tilde{v}$ das Molvolumen.
Man erhält das Ergebnis:

$$\xi \approx 7{,}6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$$

Die bromierten Metallzylinder wurden auf die Proben gesetzt, durch das Gewicht des Glasstempels leicht angedrückt und zwei Tage bei 400 °C getempert. Eine Leitfähigkeitsmessung mit Wechselstrom zeigte jedoch, daß kein guter Kontakt bestand. Mit diesen Elektroden erhielt man beim gleichen Kristall einen Ohmschen Widerstand, der um den Faktor drei höher lag als der, den man mit aufgedampftem Silber als metallischem Kontakt bestimmte.
Eine Elektrodenanordnung, bei der Silber aufgedampft wurde, erwies sich als gut geeignet. Über die dünne aufgedampfte Silberschicht wurde Leitsilber gestrichen (3). Dadurch ließ sich erreichen, daß einerseits die Kristall-

oberfläche nicht durch organische Substanzen verunreinigt wurde, andererseits eine genügend dicke Silberschicht - in gutem Kontakt zur Probe - vorhanden war. Durch mehrstündiges Evakuieren wurde die organische Substanz aus der Silberschicht entfernt.
Zum Teil wurden die Silberzylinder auch auf Dunkelrotglut erwärmt und direkt auf die Kristalle aufgeschmolzen. Diese Kristalle waren nicht mit $Na_2S_2O_3$-Lösung poliert worden. Die Silberzylinder hafteten fest auf dem Bromid. Die Ergebnisse stimmten für beide Elektrodenanordnungen innerhalb der Fehlergrenzen überein.
Nach dem Einführen in die Zelle wurde die Probe noch einen Tag bei 400 °C getempert.
Messungen mit Proben, die nach den beiden letzten Verfahren hergestellt worden waren, zeigten gute Reproduzierbarkeit und keine Störeffekte, wie sie bei den anderen Methoden auftraten.

4.3.5 Dotierung

Weil die Diffusionskoeffizienten von Cadmium in Silberbromid relativ groß sind, konnten die Einkristalle durch Diffusion dotiert werden.
Wasserfreies Cadmiumbromid, das durch zweitägiges Ausheizen von $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ (Riedel-De Haen) im Hochvakuum bei 110 °C erhalten worden war, wurde mit der entsprechenden Menge Silberbromid im Hochvakuum in einem Pyrexrohr zusammengeschmolzen. Der Molenbruch des Cadmiumbromids im Gemisch ergibt sich zu:

$$x_{CdBr_2} = \frac{n_{CdBr_2}}{n_{CdBr_2} + n_{AgBr}}$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{m_{AgBr}}{m_{CdBr_2}} \cdot \frac{M_{CdBr_2}}{M_{AgBr}}}$$

n = Molzahl
m = Masse
M = Molmasse

Der Schmelzkörper ließ sich wegen der großen Plastizität des Silberbromids nur schwer zerkleinern. Aus den Körnchen wurden unter Vakuum in einer Presse (Firma P. Weber, Stuttgart) 0,5 bis 1 mm starke Tabletten gepreßt, die einen Durchmesser von 13 mm hatten. Der Preßdruck betrug 4,5 Tonnen cm^{-2}. Die Tabletten wurden einen Tag bei 400 °C im Hochvakuum getempert. Eventuell vorhandene Spannungen glichen sich dadurch aus (51).
Die Tabletten mußten nach dem Tempern mit äußerster Vorsicht geschmirgelt und geschliffen werden, weil die dünnen Tabletten leicht zerbrachen. Bei bekanntem Molenbruch und bekannter Masse läßt sich die Molzahl des Cadmiumbromids in einer Tablette leicht berechnen. Es gilt:

$$n_{CdBr_2} = \frac{m}{\frac{M_{AgBr}}{x_{CdBr_2}} + M_{CdBr_2} - M_{AgBr}}$$

$$n_{AgBr} = n - n_{CdBr_2}$$

$$= n_{CdBr_2} \left(\frac{1}{x_{CdBr_2}} - 1\right)$$

Der Gesamtmolenbruch für die Tablette und den Einkristall ergibt sich zu:

$$x_{CdBr_2 gesamt} = \frac{n_{CdBr_2}}{n_{AgBr\ Einkristall} + n_{AgBr\ Tablette} + n_{CdBr_2}}$$

Die für die Diffusion notwendige Zeit ließ sich über das mittlere Verschiebungsquadrat abschätzen (53).

$$t = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2D}$$

D ist der Diffusionskoeffizient von Cadmium in Silberbromid. Es wurde auf beide Seiten des Einkristalls eine Tablette gelegt, damit die Diffusionswege klein waren. Δx ergibt sich somit aus der Dicke der Tablette und der halben Höhe des Kristalls zu maximal 0,4 cm. Der Diffusionskoeffizient

ist nach HANLON (50) bei 400 °C etwa $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm^2 sec^{-1}. Damit erhält man:

$$t = \frac{(0{,}4)^2}{2 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-7}} \frac{cm^2}{cm^2\ sec^{-1}} = 5{,}33 \cdot 10^5 \text{ sec}$$

$\approx$ 6 Tage

Die experimentelle Diffusionszeit betrug sechs Wochen, also ein Mehrfaches der theoretischen, so daß sich eine homogene Konzentrationsverteilung einstellen konnte (51). Während der Diffusion befanden sich die Proben unter Stickstoffatmosphäre. Die Tabletten und die Kristalle ließen sich anschließend leicht voneinander lösen. Die mit 0,08 Molprozent bzw. 0,11 Molprozent Cadmiumbromid dotierten Kristalle waren bei Zimmertemperatur glasklar, während die mit 0,33 Molprozent und 0,45 Molprozent trübe waren. Offensichtlich hatte sich eine $CdBr_2$-reiche Phase ausgeschieden.

Die Oberflächen der Kristalle wurden anschließend noch einmal geschmirgelt, mit $Na_2S_2O_3$-Lösung ganz kurz poliert und sofort 14 Stunden mit bidestilliertem Wasser gespült. Dann wurden die Kristalle im Hochvakuum bei 110 °C getrocknet.

Die beiden höher dotierten Kristalle, die vom Ende des Mutterkristalls stammten und sich aus drei großen, leicht unterscheidbaren Kristalliten zusammensetzten, waren nach dem Trocknen in die drei Kristallite auseinandergebrochen. Das Wasser hatte möglicherweise die an den Grenzen ausgeschiedene $CdBr_2$-reiche Phase gelöst, war in den Kristall eingedrungen und hatte ihn beim Trocknen gesprengt.

Die Elektroden wurden auf die gleiche Weise aufgebracht wie bei den undotierten Kristallen.

5. Meßergebnisse

5.1 Potentialmessungen

An das Metall der Kristallelektroden wurden Spannungen zwischen 3 mV und 180 mV angelegt, je nach der Temperatur und der Dotierung der Kristalle. Die Spannungen lagen dabei wesentlich unterhalb der Zersetzungsspannung für Silberbromid.
Die Zersetzungsspannungen lassen sich aus $\Delta G^{o}(T)$ für die Reaktion

$$\frac{1}{2}\,Br_2(g) + Ag(s) \rightleftharpoons AgBr(s)$$

berechnen. Man erhält für Silberbromid die Werte (53,54):

1,01 V bei 298 ^{o}K
0,90 V bei 600 ^{o}K

Der Potentialverlauf längs der Probe wurde in Abhängigkeit von der Spannung, der Temperatur und der Dotierung gemessen. Bei allen Messungen wurde festgestellt, daß der Potentialverlauf im Inneren des Kristalls linear ist und deshalb das Ohmsche Gesetz Gültigkeit hat, daß in der Nähe der Elektroden jedoch Potentialsprünge auftreten.
Die Abbildungen 20 bis 23 geben einige typische Beispiele für verschiedene Temperaturen und Dotierungen wieder.
Zum Teil streuten die Meßwerte stärker, zum Teil weniger. Es ist hier nur möglich, einige Beispiele der Meßergebnisse zu bringen, weil von jeder Probe bei etwa fünfzehn verschiedenen Temperaturen und etwa acht verschiedenen Spannungen der Potentialverlauf in beiden Kristallrichtungen gemessen wurde. Das ergäbe über hundert Diagramme mit insgesamt über tausend Geraden.
Über die Schichtdicke, in der der starke Potentialabfall erfolgt, läßt sich zunächst nur sagen, daß sie geringer als 0,5 mm sein muß; 0,5 mm war der kleinste Abstand zwischen einer Sonde und der Elektrode, der sich experimentell verwirklichen ließ, ohne daß beim Bohren der Rand des Kristalls beschädigt wurde.

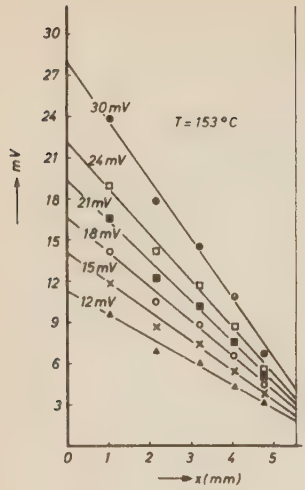


Abb.20
AgBr

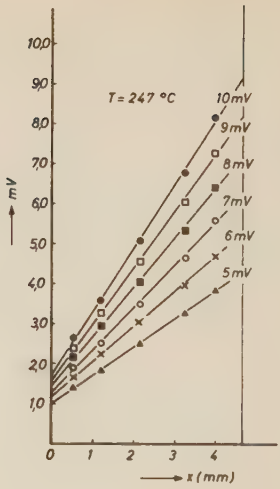


Abb.21
AgBr + 0,08 Molprozent $CdBr_2$

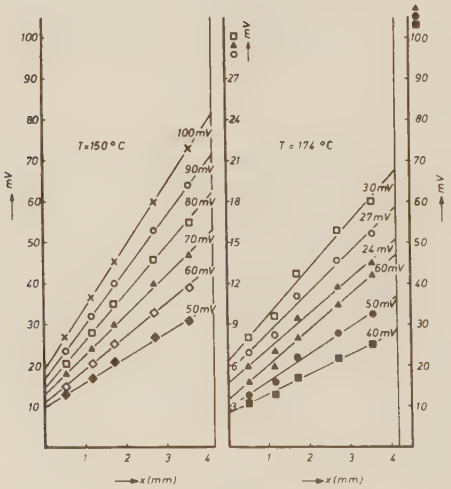


Abb. 22
AgBr + 0,11 Molprozent $CdBr_2$

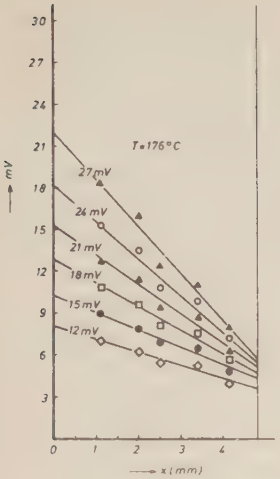


Abb.23
AgBr + 0,45 Molprozent $CdBr_2$

Bei der Messung durften nicht zu hohe Stromdichten auftreten. Floß ein hoher Strom ($> 100\ \mu A\ cm^{-2}$) längere Zeit, etwa einige Minuten, in einer Richtung, so stieg der Gesamtwiderstand der Probe stark an. Vor der Anode bildete sich ein großer Potentialsprung aus. Der anodische Potentialabfall betrug dann 80 bis 90 Prozent des gesamten Potentialabfalls. Proben, bei denen das geschehen war, konnten nicht weiter für die Messung verwendet werden. Der große Potentialsprung ließ sich auch durch Umpolung der äußeren Spannung nur teilweise wieder beseitigen. Wenn die Elektrode und die oberste Kristallschicht abgelöst und die Stirnflächen neu bedampft wurden, waren weitere Messungen mit dem Kristall möglich.

Als Höhe der Sprünge wurde immer die Differenz zwischen dem Potential der metallischen Phase der entsprechenden Elektrode und dem Schnittpunkt der Kristallgrenze mit der Verlängerung der Potentiallinie des Inneren angegeben.

Die Vorgänge an der Elektrode spielen sich sicherlich in Schichten ab, deren Dicke kleiner als 10^{-3} cm ist, so daß durch die Extrapolation die Höhe des Potentialsprunges praktisch nicht verändert wird.

Im Mikroskop erschienen die Oberflächen bei 500-facher Vergrößerung glatt.

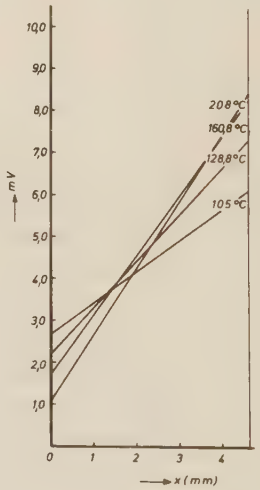
Die Potentialsprünge sind nun offensichtlich zunächst eine Eigenschaft der Elektrode selbst. Denn bei fester Temperatur stellte sich vor jeder Elektrode ein charakteristischer Spannungssprung ein. Diese Spannungssprünge waren

weitgehend unabhängig von der Polung und wuchsen mit der äußeren angelegten Spannung etwa im gleichen Verhältnis. Das Verhältnis der Sprunghöhen vor den Elektroden bei einer Tablette betrug maximal 1 : 2. Im allgemeinen trat vor der Elektrode, welche zuerst als Anode gedient hatte, bei allen folgenden Messungen der größere Sprung auf. Die Höhe der Sprünge änderte sich auch mit der Temperatur. Für den nichtdotierten Kristall blieben jedoch die Sprünge für die gleiche äußere Spannung bei verschiedenen Temperaturen etwa gleich. Die mit 0,08 und 0,45 Molprozent Cadmiumbromid dotierten Kristalle zeigten jedoch bei tiefen bis mittleren Temperaturen eindeutig eine Zunahme der Sprunghöhe mit fallender Temperatur (Abb.24).

Abb.24

AgBr + 0,08 Molprozent $CdBr_2$

Potentialverlauf bei gleicher äußerer Spannung (10 mV) und verschiedenen Temperaturen



Aus dem Potentialabfall im Kristallinneren, dem Strom und den Kristalldimensionen läßt sich die spezifische Leitfähigkeit der Probe berechnen:

$$\varkappa = \frac{1}{q} \frac{\Delta I}{\Delta U_i}$$

$\varkappa$ ist die spezifische Leitfähigkeit, 1 die Dicke des

Kristalls, q der Querschnitt und $\frac{\Delta I}{\Delta U_i}$ der Anstieg der Geraden, die sich bei der Auftragung des Stromes I gegen den Potentialabfall im Inneren U_i ergibt (Abb. 25,26).

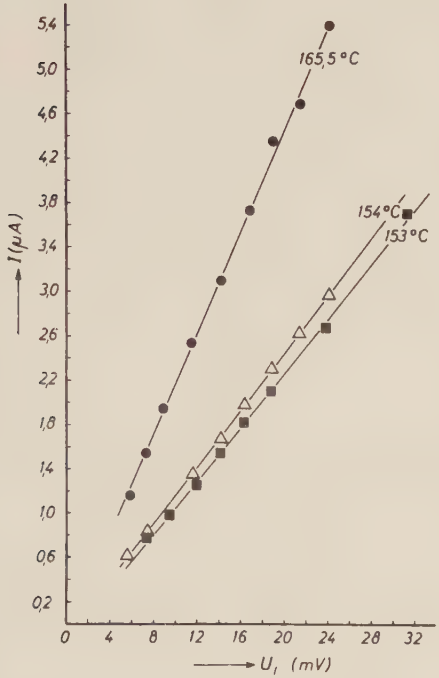


Abb.25

AgBr

Diese Geraden schneiden die Achsen oft nicht im Nullpunkt, sondern der Strom verschwindet bei Spannungen von einigen Zehntel Millivolt.
Dies läßt sich jedoch zwanglos durch eine geringe Temperaturdifferenz der beiden Elektroden erklären. Die Thermospannung von Silberbromid (55) steigt von etwa 0,6 mV/^{o}C

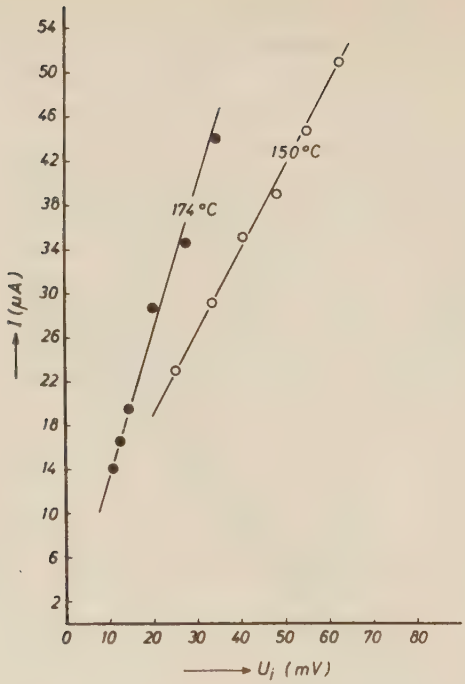


Abb.26
AgBr + 0,11 Molprozent $CdBr_2$

bei 350 °C auf ungefähr 1,6 mV/°C bei 150 °C an. Die Werte für Kristalle, die mit Cadmiumbromid dotiert sind, liegen je nach der Höhe der Dotierung tiefer. Es würde also schon eine Temperaturdifferenz von einigen Zehntel Grad die beobachtete Fehlspannung der Elektroden hervorrufen. Außerdem war zu beobachten, daß nach jeder Messung die nicht geerdete Elektrode und die Sonden eine geringe Spannung gegen Masse aufwiesen. Die Spannung hatte in der Regel das Vorzeichen der zuvor angelegten äußeren Spannung, betrug aber nur ein bis zwei Prozent von dieser.
Die Logarithmen der Gleichstromleitfähigkeiten sind in

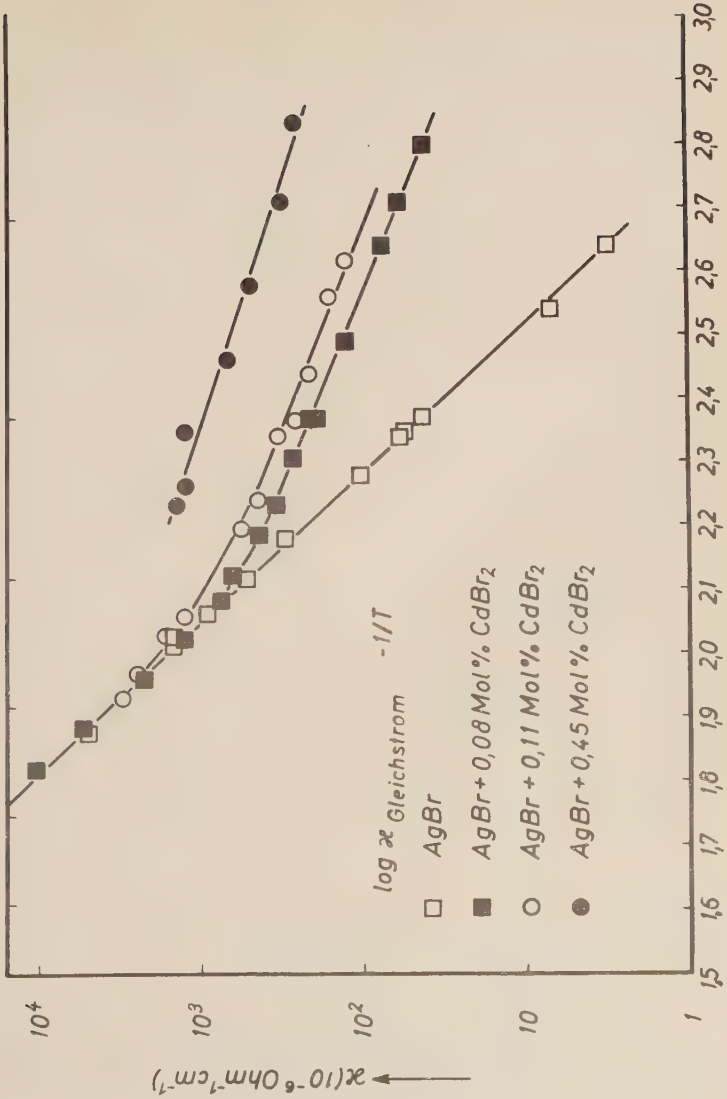

T(°C)
350
300
250
200
150
100
10^4
10^3
10^2
10
1
$\varkappa(10^{-6}\,Ohm^{-1}cm^{-1})$
log $\varkappa$ Gleichstrom -1/T
AgBr
AgBr + 0,08 Mol% $CdBr_2$
AgBr + 0,11 Mol% $CdBr_2$
AgBr + 0,45 Mol% $CdBr_2$
1,5
1,6
1,7
1,8
1,9
2,0
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7
2,8
2,9
3,0
$10^3/T(°K)$

Abb. 27

Abbildung 27 gegen 1/T (^{o}K) aufgetragen. Sie stimmen sowohl im Anstieg wie auch in ihren Absolutwerten gut mit Literaturwerten überein. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Leitfähigkeitswerte im Bereich der Eigenleitung und über die scheinbaren Aktivierungsenergien für die Eigenleitung und die Störleitung.

	TUBANDT und LORENZ(4)	WAGNER und KOCH(5)	TELTOW (6)	Eigene Werte
$\varkappa_{300\ ^{o}C}$ (10^{-6} Ohm^{-1} cm^{-1})	18000	20100	20500	18000
$\varkappa_{250\ ^{o}C}$ (10^{-6} Ohm^{-1} cm^{-1})		4130	4000	3700
$\varkappa_{200\ ^{o}C}$ (10^{-6} Ohm^{-1} cm^{-1})	520		600	530
Scheinbare Aktivierungsenergie (Eigenleitung) kcal Mol^{-1}	(20,1)	18,3	(19,5)	19,4
Scheinbare Aktivierungsenergie (Störleitung) kcal Mol^{-1}		8,2		7,45

5.2 Messungen mit Wechselstrom

In Abbildung 28 sind die Logarithmen der Wechselstromleitfähigkeiten bei der Frequenz 500 Hz gegen 1/T (^{o}K) aufgetragen. Deren Absolutwerte unterscheiden sich ganz deutlich von den Leitfähigkeitswerten für Gleichstrom, obwohl die Messungen an den gleichen Proben mit den gleichen Elektroden ausgeführt wurden. Insbesondere gilt dies für

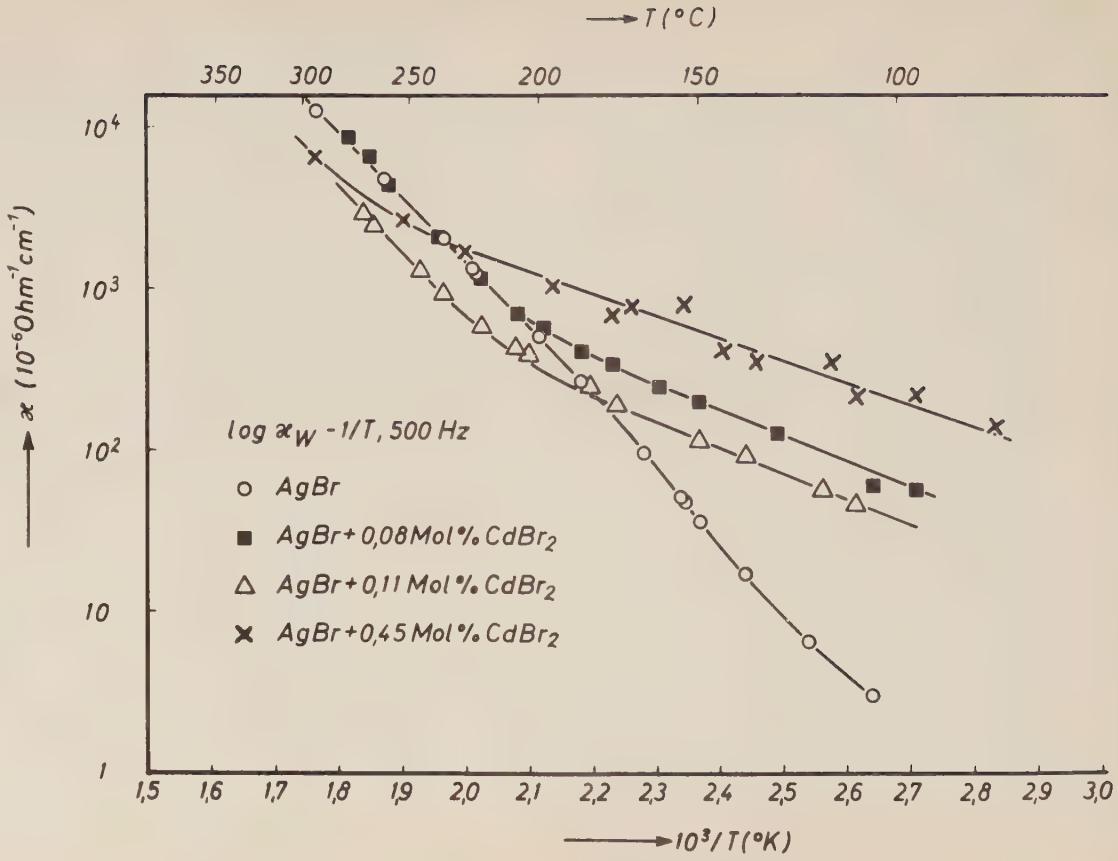

T (°C)
350
300
250
200
150
100
10^4
10^3
10^2
10
1
α (10^{-6}Ohm^{-1}cm^{-1})
log α_W - 1/T, 500 Hz
AgBr
AgBr + 0,08 Mol % $CdBr_2$
AgBr + 0,11 Mol % $CdBr_2$
AgBr + 0,45 Mol % $CdBr_2$
1,5
1,6
1,7
1,8
1,9
2,0
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7
2,8
2,9
3,0
10^3/T (°K)

Abb.28

die mit 0,11 Molprozent Cadmiumbromid dotierte Probe. Im Störleitungsast ist deren Leitfähigkeit sogar geringer als die des mit 0,08 Molprozent Cadmiumbromid dotierten Kristalls. Die Leitfähigkeiten für Gleichstrom an der mit 0,11 Molprozent Cadmiumbromid dotierten Probe sind jedoch mit wesentlich größeren Stromdichten gemessen worden als bei allen anderen Proben. Zu tieferen Temperaturen hin zeigt die Leitfähigkeit des nicht dotierten Kristalls ein Abweichen vom linearen Verlauf. Diese Abweichung tritt bei allen undotierten Proben auf, kann jedoch nicht erklärt werden.
Die hier aufgetragenen spezifischen Wechselstromleitfähigkeiten sind die an der Brücke abgelesenen Leitfähigkeiten, multipliziert mit dem geometrischen Faktor $\frac{l}{q}$.
Wie im experimentellen Teil schon beschrieben worden ist, mißt die Wayne-Kerr-Brücke jede Impedanz als Real- und Imaginärteil in folgender Ersatzschaltung (Abb.29):

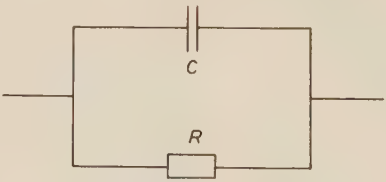


Abb.29

Offensichtlich treten jedoch vor den Metallflächen der Elektroden Widerstände und Kapazitäten auf, so daß - unter Vernachlässigung der "Kristallkapazität" - folgendes Ersatzschaltbild für den Kristall, einschließlich der Elektroden, vernünftig erscheint (Abb.30):

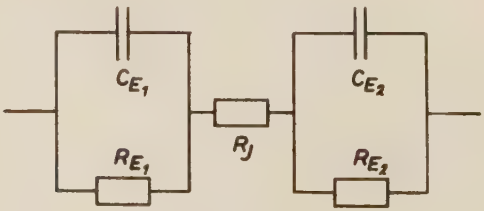


Abb.30

Nach der Berechnung der Gesamtwiderstände $\mathfrak{R}$ der beiden Schaltungen und dem Vergleich der Real- und Imaginärteile erhält man:

$$\frac{R}{1 + R^2\omega^2C^2} = \frac{R_{E_1}}{1 + R_{E_1}^2\omega^2C_{E_1}^2} + R_I + \frac{R_{E_2}}{1 + R_{E_2}^2\omega^2C_{E_2}^2}$$

$$\frac{R^2\omega C}{1 + R^2\omega^2C^2} = \frac{R_{E_1}^2\omega\, C_{E_1}}{1 + R_{E_1}^2\omega^2C_{E_1}^2} + \frac{R_{E_2}^2\omega\, C_{E_2}}{1 + R_{E_2}^2\omega^2C_{E_2}^2}$$

Bei den vorliegenden Messungen ist immer:

$$R^2\omega^2C^2,\ R_{E_1}^2\omega^2C_{E_1}^2,\ R_{E_2}^2\omega^2C_{E_2}^2 \ll 1$$

Es ergibt sich damit angenähert:

$$R = R_{E_1} + R_I + R_{E_2}$$

$$R^2C = R_{E_1}^2 C_{E_1} + R_{E_2}^2 C_{E_2}$$

Wenn die Grenz-Widerstände und Kapazitäten gleich wären, ließen sie sich aus diesen beiden Gleichungen berechnen. Es wird jedoch sofort klar, daß die Wechselstromleitfähigkeit geringer sein muß als die Leitfähigkeit, die durch Sondenmessungen gewonnen wurde, weil die Gesamtwiderstände sich als Summe der Innen- und Grenzwiderstände ergeben. Die Größe der Grenzkapazitäten läßt sich qualitativ angeben, wenn man annimmt, daß sie sich nicht allzusehr unterscheiden, wie ja auch die Potentialmessungen zeigen.

$$C_E \approx \frac{1}{2}\frac{R^2}{R_E^2}\, C$$

Der Faktor $\frac{1}{2}\frac{R^2}{R_E^2}$ kann zwischen 50 und 1 schwanken. Die

Grenzkapazitäten können also noch wesentlich größer als die gemessenen Kapazitäten sein.
Abbildung 31 zeigt die doppeltlogarithmische Auftragung der Kapazitäten gegen die Frequenzen bei verschiedenen Temperaturen. In Abbildung 32 sind die Kapazitäten halblogarithmisch gegen 1/T (^{o}K) aufgetragen, mit den Frequenzen 500 Hz und 5 kHz als Parameter.

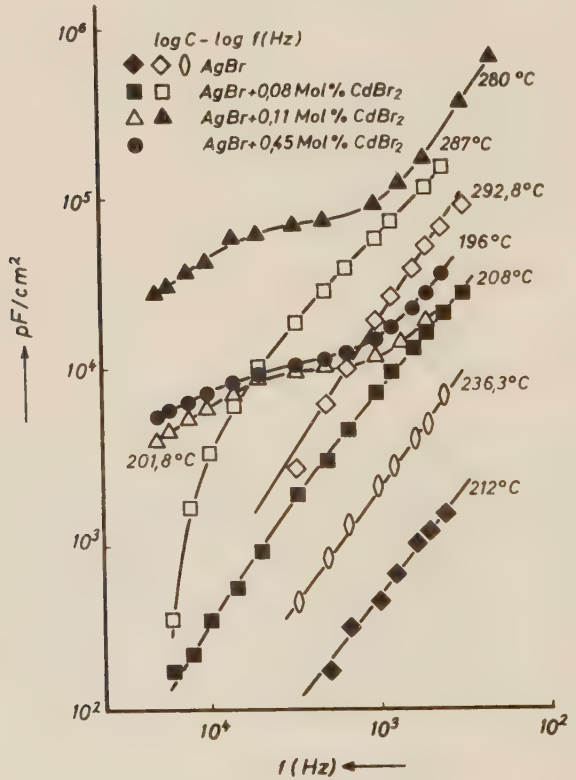


Abb.31

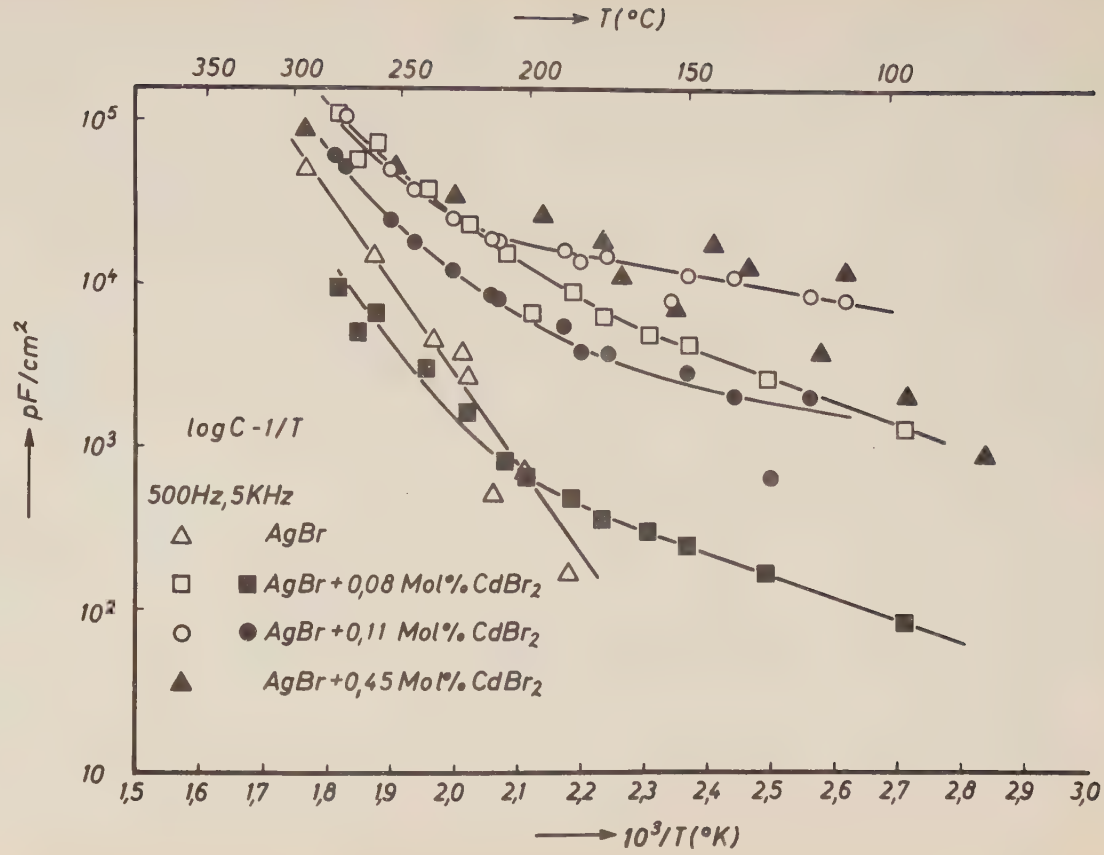

T(°C)
350
300
250
200
150
100
10^5
10^4
10^3
10^2
10
pF/cm²
log C - 1/T
500Hz, 5KHz
AgBr
AgBr + 0,08 Mol% CdBr₂
AgBr + 0,11 Mol% CdBr₂
AgBr + 0,45 Mol% CdBr₂
1,5
1,6
1,7
1,8
1,9
2,0
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7
2,8
2,9
3,0
$10^3/T$(°K)

Abb.32

Die Werte für den undotierten Kristall stimmen recht gut mit denen von FRIAUF (1) überein. Die dotierten Kristalle zeigen, insbesondere bei höheren Dotierungen, eindeutige Abweichungen gegenüber den Werten der undotierten Proben. Der lineare Anstieg der Kapazitäten in der log C - 1/T - Darstellung ist nur noch bei hohen Temperaturen vorhanden. In der doppeltlogarithmischen Auftragung der Kapazitäten gegen die Frequenzen zeigen die Kurven für die höher dotierten Proben eindeutig einen s-förmigen Verlauf.

6. Diskussion

Die Ergebnisse der Messungen sollen zunächst noch einmal kurz zusammengefaßt werden.

a) Die scheinbaren Aktivierungsenergien für die spezifischen Leitfähigkeiten von Silberbromid und mit Cadmiumbromid dotiertem Silberbromid, die aus Sondenmessungen mit Gleichstrom gewonnen wurden, stimmen mit den Literaturwerten gut überein. Auch die Absolutwerte der Leitfähigkeiten, die sich aus den Sondenmessungen ergaben, zeigen befriedigende Übereinstimmung mit Literaturwerten. Die aus Wechselstrommessungen gewonnenen Werte liegen dagegen, je nach Dotierung und Temperatur, wesentlich niedriger als die "Gleichstromwerte". Eine Variation der Spannung zwischen 2 und 10 mV bei hohen Temperaturen (siehe Abschnitt 4.1.1) und zwischen 20 und 100 mV bei tiefen Temperaturen hat auf die Leitfähigkeiten und Kapazitäten keinen Einfluß. Dieses Ergebnis erhielt auch FRIAUF für den entsprechenden Spannungsbereich.

b) Für die nicht dotierten Proben stimmen die Temperaturabhängigkeit, die Frequenzabhängigkeit und die Absolutwerte der Kapazitäten befriedigend mit den Werten von FRIAUF überein. Die dotierten Kristalle zeigen dagegen ein abweichendes Verhalten (Abb.5,31,32), und zwar sowohl in der Temperatur- wie auch in der Frequenzabhängigkeit. Jedoch lassen sich die Werte mit den Ergebnissen von FRIAUF nicht vollständig vergleichen, da FRIAUF nur oberhalb von 210 ^{o}C gemessen hat, die eigenen Mes-

sungen aber bis 100 °C ausgeführt wurden. Außerdem unterscheiden sich für verschieden dotierte Proben auch die Werte der Kapazitäten bei gleichen Frequenzen.
c) Bei der Messung des Potentialverlaufs längs der Probe wurde gefunden, daß vor den Elektroden Spannungssprünge auftreten. Der Zusammenhang zwischen den Spannungssprüngen und den durch die Probe fließenden Strömen ist linear (Abb.33,34).

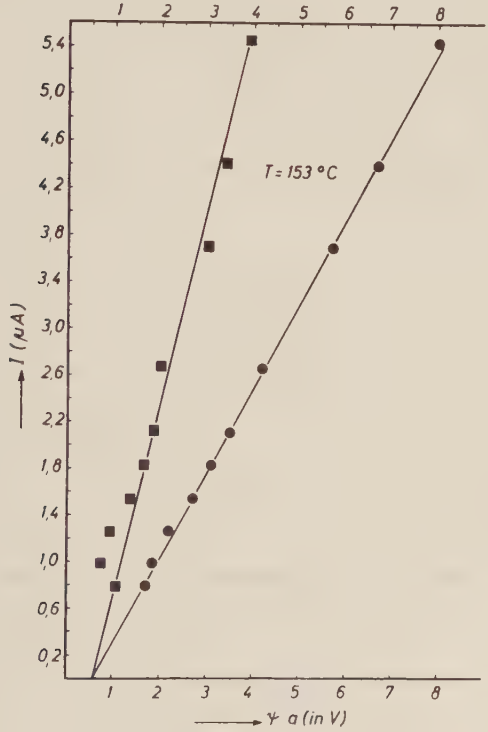


Abb.33
AgBr

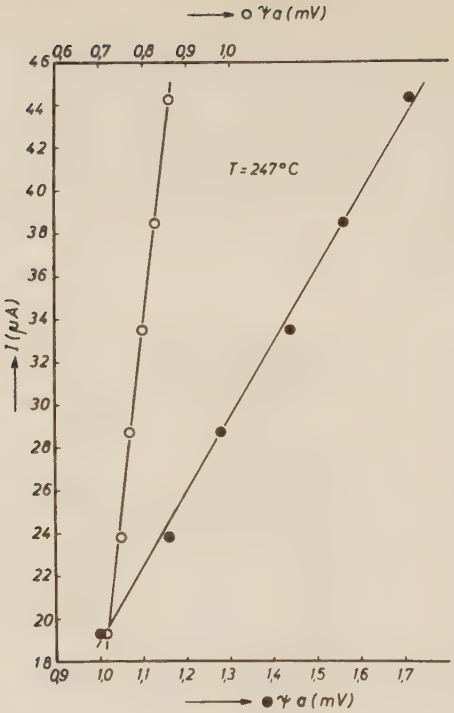


Abb.34
AgBr + 0,08 Molprozent $CdBr_2$

Dem Anstieg dieser Geraden entsprechen "Elektrodenwiderstände" R_E (pro Einheitsfläche) oder "Elektrodenleitfähigkeiten" $\varkappa_E$:

$$R_E = \frac{\Delta\psi_a}{\Delta I} \cdot q = \frac{1}{\varkappa_E}$$

Ebenfalls kann man formal Austauschströme i_o berechnen:

$$i_o = \frac{RT}{q} \frac{\Delta I}{\Delta\psi_a}$$

Zwischen i_o und $\varkappa_E$ besteht die Beziehung:

$$i_o = RT\varkappa_E$$

In Abbildung 35 sind die Logarithmen der Austauschströme gegen 1/T (^oK) aufgetragen. Für hohe Temperaturen erhält man für dotierte und nicht dotierte Kristalle etwa die gleiche scheinbare Aktivierungsenergie von 19,5 kcal Mol^{-1} wie für die Leitfähigkeit. Bei tiefen Temperaturen liegen die scheinbaren Aktivierungsenergien bei 9,5 kcal Mol^{-1} und 5,9 kcal Mol^{-1}. Da die Austauschströme exponentiell von der Temperatur abhängen, haben die Leitfähigkeiten - trotz des temperaturabhängigen Proportionalitätsfaktors - die gleiche Temperaturabhängigkeit. Ein Vergleich zwischen "Elektrodenleitfähigkeiten" und Kapazitäten bzw. Wechselstromleitfähigkeiten zeigt, daß die Proben mit den geringsten "Elektrodenleitfähigkeiten" große Kapazitäten und niedrige Wechselstromleitfähigkeiten aufweisen.

d) Die "Elektrodenleitfähigkeiten" sind eine Eigenschaft der Elektroden. Der Widerstand einer bestimmten Elektrode ändert sich unwesentlich beim Wechsel von Anode zu Kathode oder umgekehrt, wenn nicht eine zu lange Zeit große Ströme durch den Kristall geflossen sind. Im allgemeinen besitzt diejenige Elektrode einer Probe den größten Widerstand, die beim ersten Stromfluß als Anode gedient hat. Es kam sogar vor, daß die anodischen Spannungssprünge beim ersten Stromdurchgang trotz einer Erniedrigung des äußeren Potentials zunahmen. Wenn große Stromdichten ($> 100\ \mu A\ cm^{-2}$) für einige Minuten durch den Kristall geschickt wurden, traten große Sprünge vor der Anode auf. Der Gesamtwiderstand der Probe nahm stark zu; 80 bis 90 Prozent der Spannung fielen vor der Anode ab. Auch durch Umkehr der Stromrichtung ließ sich der Ausgangszustand nicht wieder herstellen.

Als Ergebnis der Messungen ergibt sich also zunächst: Die Ursache der sehr großen Kapazitäten ist sehr wahr-

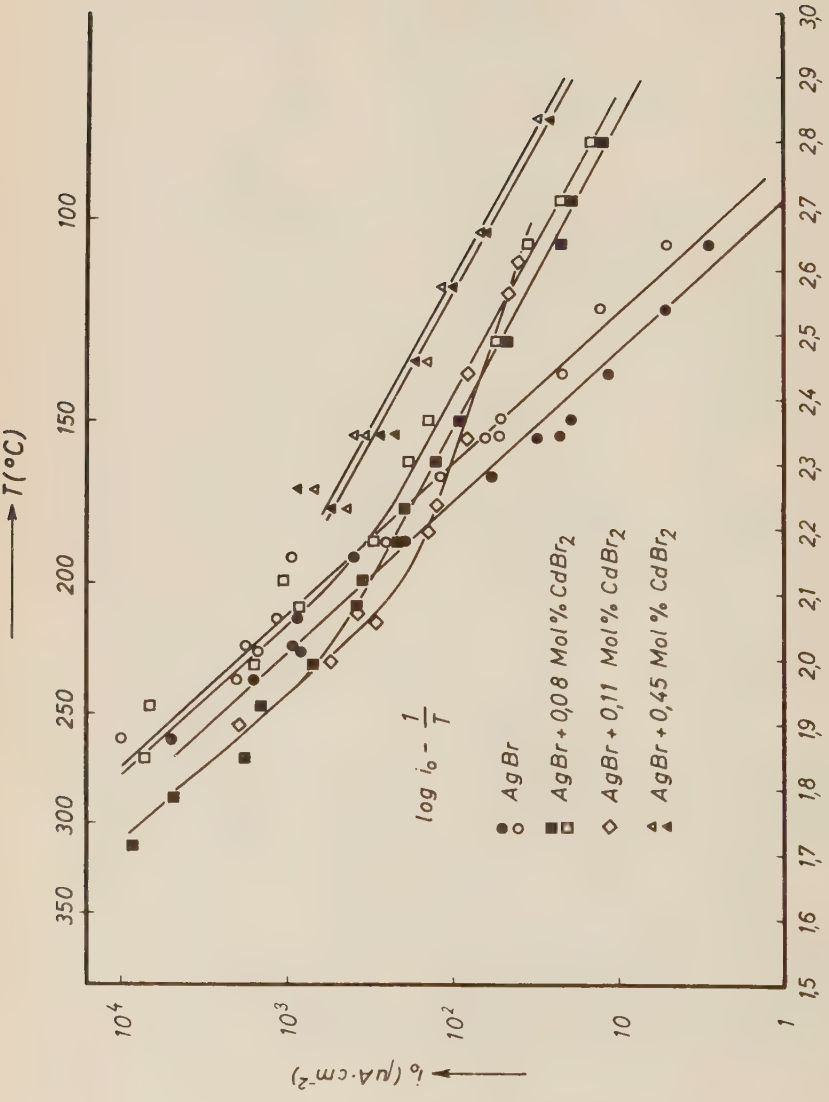

T(°C)
350
300
250
200
150
100
10^4
10^3
10^2
10
1
i_o (μA·cm⁻²)
log i_o - $\frac{1}{T}$
AgBr
AgBr + 0,08 Mol % $CdBr_2$
AgBr + 0,11 Mol % $CdBr_2$
AgBr + 0,45 Mol % $CdBr_2$
1,5
1,6
1,7
1,8
1,9
2,0
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7
2,8
2,9
3,0
10^3 / T(°K)

Abb. 35

scheinlich in einem oder mehreren Prozessen zu sehen, die an dem Metall der Elektrode oder in dessen unmittelbarer Nähe ablaufen.
Die Frage, welcher Art diese Prozesse sein könnten, und inwieweit die Meßergebnisse Schlüsse zulassen, soll diskutiert werden. Eine Deutung dieser Prozesse muß die folgenden vier Beobachtungen erklären:
a) Die Größe, die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Kapazitäten,
b) die Größe und Temperaturabhängigkeit der "Elektrodenleitfähigkeiten" bzw. der Austauschströme,
c) die Abhängigkeit der Kapazitäten und "Elektrodenleitfähigkeiten" von der Dotierung und
d) das besondere Verhalten der Anode.
Mit dem von MOTT und CABRERA (28) sowie DEWALD (29) vorgeschlagenen Modell für eine Phasengrenze Metall-Kristall können die unter a) und b) genannten Erscheinungen gedeutet werden. Eine angenommene Potentialschwelle entsprechender Höhe zwischen Metall und Kristall würde zu einer Ladungsträgerstauung führen. Erst wenn durch den Aufbau einer zusätzlichen Doppelschicht ein Feld aufgebaut ist, können Ladungsträger zusätzlich zu den Austauschströmen die Phasengrenze überschreiten.
Zum Aufbau eines Feldes von 1 mV unmittelbar an der Phasengrenze wäre es notwendig, die Konzentration der Ladungsträger um 10^{-4} N (N = Gitterkonzentration) zu erhöhen. Dieser Wert ist aus der Beziehung U = Q/C gewonnen, C wurde aus der Fläche, dem Abstand zweier Gitterebenen und der Dielektrizitätskonstante für Silberbromid berechnet. Als Abstand wurde 5 Å angenommen. C ergab sich zu 10^5 pF.
Diese Rechnungen sind natürlich nur ganz grobe Abschätzungen, welche die Größenordnungen zeigen sollen, die man erwarten kann.
Daß die Kapazitäten mit steigender Temperatur und beim Übergang zu tiefen Frequenzen wachsen, ist auch mit diesem Bilde verträglich. Bei niedrigen Frequenzen kann sich eine Doppelschicht mit höherer Ladungsträgerkonzentration

ausbilden als bei höheren Frequenzen. Mit steigender Temperatur wächst die Leitfähigkeit, was wiederum die Geschwindigkeit für die Ausbildung einer Doppelschicht begünstigt.

Die aus den Gleichstrommessungen ermittelten Austauschströme sind von gleicher Größenordnung wie die in wässrigen Elektrolyten. Auffallend ist jedoch ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der Dotierung. Im Bereich der Eigenleitung zeigen sie die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die Leitfähigkeit im Inneren. Beim Übergang in den Störleitungsbereich ändert sich auch für die Austauschströme die Temperaturabhängigkeit. Die Austauschströme sind der Dotierungskonzentration etwa proportional (Abb.36). Die Werte streuen beträchtlich.

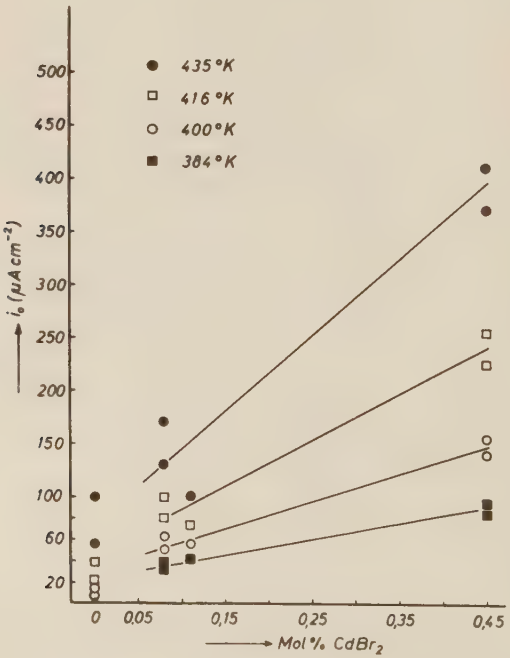


Abb.36

Jedoch wird deutlich, daß die nicht dotierten Kristalle ein abweichendes Verhalten zeigen; das entspricht der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit. Eine ähnliche Proportionalität wurde schon bei dotierten Salzschmelzen beobachtet (31,56-60).

Dieses Bild der Phasengrenze Silber/Silberbromid kann nicht erklären, warum die Anode ein besonderes Verhalten, insbesondere bei hohen Strömen, zeigt. Deshalb wird für die weitere Diskussion auf Grund der Meßergebnisse angenommen, daß der Kontakt zwischen Metall und Kristall sich infolge des Stromflusses ändert. Durch die Sondenmessungen mit Gleichstrom werden nur stationäre Zustände beobachtet. Denn Vorgänge, welche die großen Kapazitäten verursachen, sind bereits abgelaufen. Die für diese Prozesse maßgebenden Zeitkonstanten sind nach RALEIGH (36) klein gegenüber Zeiten der Größenordnung von einer Sekunde.

Nimmt man an, daß die vor den Elektroden beobachteten Spannungssprünge ausschließlich auf einen infolge des Stromflusses verursachten schlechten Kontakt zurückzuführen sind, so läßt sich die Größe der "wahren" Kontaktfläche grob abschätzen. Aus den "Elektrodenwiderständen" berechnet sich das Verhältnis von "wahrer" Kontaktfläche q_w zu geometrischer Kontaktfläche q (Querschnitt des Kristalls) zu 10^{-3} bis 10^{-5}. Dabei ist für die "Oberflächenrauhigkeit" 10^2 bis 10^3 Å angenommen.

FRIAUF (1) fand, daß seine theoretischen Ergebnisse - verglichen mit seinen Meßergebnissen - die Kapazitäten um den Faktor 40 zu niedrig angeben. Er nahm dabei als Kontaktfläche den Kristallquerschnitt an.

Es ist möglich, daß schon ein Verhältnis $q_w : q \approx 1:40$ die Differenz zwischen Theorie und Experiment erklären kann. Daß die "wahren" Kontaktflächen bei Wechselstrommessungen wesentlich größer als bei Messungen mit Gleichstrom sein können, wird aus den Ergebnissen von RALEIGH deutlich.

Er findet für den langsamsten Prozess bei 292 °C eine

Zeitkonstante von etwa 6 msec. Die beiden anderen Prozesse verlaufen um ein bis zwei Größenordnungen schneller. Da bei Frequenzen von 100 Hz die Zeitdauer einer Halbwelle nur 5 msec beträgt, spielt bei höheren Frequenzen der langsamste Prozeß praktisch keine Rolle mehr. Dieser Prozeß mit der größten Zeitkonstante leistet jedoch nach RALEIGH den entscheidenden Beitrag zu seinen beobachteten großen Kapazitäten von 200 bis 300 $\mu F\ cm^{-2}$. Bei dotierten Kristallen können sich die Zeitkonstanten offensichtlich ändern. Man beobachtet bei tiefen Temperaturen ($< 180\ ^{o}C$) und relativ hohen Frequenzen (> 1 kHz) große Kapazitäten, wie die Abbildungen 31 und 32 zeigen.

Der s-förmige Verlauf der Kurven in der doppeltlogarithmischen Auftragung der Kapazitäten gegen die Frequenzen deutet darauf hin, daß wahrscheinlich zwei Prozesse mit verschiedenen Zeitkonstanten die Kapazitäten verursachen. Über die Art der Prozesse können die Messungen keine Aussagen machen.

Durch die Kontaktverminderung infolge des Stromflusses läßt sich die Größe, die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Kapazitäten sowie die Größe und die Temperaturabhängigkeit der "Elektrodenleitfähigkeiten" im Bereich der Eigenleitung erklären. Aber auch durch die Vorstellung von der Kontaktverminderung bleibt die Temperaturabhängigkeit der "Elektrodenleitfähigkeit" im Bereich der Störleitung (scheinbare Aktivierungsenergie 5,9 kcal Mol^{-1} und 9,5 kcal Mol^{-1}) ungeklärt.

Das besondere Verhalten der Anode läßt sich jedoch gut beschreiben. Durch hohen Stromfluß werden soviel Silberionen abtransportiert, daß sie durch Diffusion im Metall nicht nachgeliefert werden können. Daher kommt es zur Ausbildung eines großen Potentialsprunges vor der Anode. Bei einer Umpolung wird Silber nur an den wenigen Kontakten abgeschieden, die übrig geblieben sind. Deshalb ist der Sprung durch einen kurzzeitigen Stromfluß (einige Minuten) nicht zu beheben.

Die Ursache der vor der Kathode auftretenden Sprünge wird in diesem Bild nicht deutlich. Möglicherweise

spielt der Abtransport der Silberionen in das Metallinnere eine Rolle.
Eine weitergehende Klärung der vorliegenden Probleme ließe sich durch Messung der Zeitkonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit für dotiertes und nicht dotiertes Silberbromid nach der Methode von RALEIGH erzielen.
Eventuell könnten Längs- und Querschnitte der Elektroden mit dem Elektronenmikroskop untersucht werden.
Vielleicht wäre es möglich, Elektrodenvorgänge an sehr dünnen Kristallschichten direkt zu verfolgen.
Weiterhin könnten Messungen an Elektroden gemacht werden, deren Metallkomponente ein radioaktives Isotop beigemischt ist. Durch Autoradiographie ließen sich unter Umständen die Kontaktstellen zwischen Metall und Kristall feststellen.

Literaturverzeichnis

1) R.J. FRIAUF
J. Chem. Phys. 22 (1954) 1329
2) C. WAGNER und J. BEYER
Z. Physik. Chem. B32 (1936) 113
3) S.W. KURNICK
J. Chem. Phys. 20 (1952) 218
4) C. TUBANDT und E. LORENZ
Z. Physik. Chem. 87 (1914) 513
5) E. KOCH und C. WAGNER
Z. Physik. Chem. B38 (1938) 295
6) J. TELTOW
Ann. Physik 5 (1950) 63,71
7) W. JOST und G. NEHLEP
Z. Physik. Chem. B34 (1936) 348
8) W. JOST und S. MENNENÖH
Z. Physik. Chem. 196 (1950) 188
9) J. TELTOW
Z. Physik. Chem. 195 (1950) 197,213
10) C. WAGNER
Z. Elektrochemie 60 (1956) 4
11) B. ILSCHNER
J. Chem. Phys. 28 (1958) 1109
12) J. SHAPIRO und J.M. KOLTHOFF
J. Chem. Phys. 15 (1947) 41
13) C. TUBANDT
Handbuch der Experimentalphysik XII,1
14) I. EBERT und J. TELTOW
Ann. Physik 15 (1955) 268
15) A. EUCKEN und A. BÜCHNER
Z. Physik. Chem. B27 (1934) 321
16) S. ROBERTS
Phys. Rev. 76 (1949) 1215
17) S. MENNENÖH
Dissertation, Marburg 1949
18) R.G. BRECKENRIDGE
J. Chem. Phys. 16 (1948) 959

19) R.G. BRECKENRIDGE
J. Chem. Phys. 18 (1950) 913
20) O. STASIW und J. TELTOW
Ann. Physik 1 (1947) 261
21) H. FRÖHLICH
Theory of Dielectrics, Oxford 1949
22) A.B. LIDIARD
Handbuch der Physik XX,2 (1957)
23) J. TELTOW und G. WILKE
Naturwissenschaften 41 (1954) 423
24) T.B. GRIMLEY
J. Chem. Phys. 17 (1949) 496
25) R.W. CHRISTY
J. Chem. Phys. 34 (1961) 1148
26) K. LEHOVEC
J. Chem. Phys. 21 (1953) 1123
27) T.B. GRIMLEY und N.F. MOTT
Discussions Faraday Soc. 1 (1947) 3
28) N. CABRERA und N.F. MOTT
Repts. Progr. Phys. 12 (1948) 163
29) N.F. DEWALD
J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 1
30) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER und H. EYRING
The Theory of Rate Processes, New York 1941
31) A.N. BARABOSHKIN, L.T. KOSIKHIN und N.A. SALTYKOVA
Dokl. Akad. Nauk SSSR 160 (1965)
32) G. JAFFE
Phys. Rev. 85 (1952) 354
33) G. JAFFE
Ann. Physik 16 (1933)
34) J.R. MAC DONALD
Phys. Rev. 92 (1953) 4
35) J.R. MAC DONALD
J. Chem. Phys. 22 (1954) 1317
36) D.O. RALEIGH
J. Phys. Chem. 70 (1966) 689
37) A.D. NEUIMIN, S.V. KARPACHEV und S.F. PAL'GUEV
Dokl. Akad. Nauk SSSR 141 (1961) 402

38) A.T. FILYAEV, S.V. KARPACHEV und S.F. PAL'GUEV
Dokl. Akad. Nauk SSSR 149 (1963) 909
39) A.T. FILYAEV, S.V. KARPACHEV und S.F. PAL'GUEV
Electrochim. Acta 9 (1964) 1681
40) M.V. PERFIL'EV, S.V. KARPACHEV und S.F. PAL'GUEV
Elektrokhimiya 1 (1965) 90
41) N.R. NAIL, F. MOSER, P.E. GODDARD und F. URBACH
Rev. Sci. Instr. 28 (1957) 275
42) D.C. BURNHAM und H.H. TIPPINS
J. Appl. Phys. 32 (1961) 48
43) H. GRÜNDIG und E. WASSERMANN
Z. Physik 176 (1963) 293
44) R.W. WARREN
Rev. Sci. Instr. 36 (1965) 731
45) P. SÜPTITZ
Z. Physik 153 (1958) 174
46) P.W. BRIDGMAN
Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60 (1925) 305
47) H. WARTENBERG
Z. Angew. Chem. 69 (1957) 258
48) J. KLUGE, O. STASIW und P. SÜPTITZ
Z. Physik 160 (1960) 363
49) C. WAGNER
Z. Physik. Chem. B32 (1936) 447
50) J.E. HANLON
J. Chem. Phys. 32 (1960) 1492
51) D. HOESCHEN
Diplomarbeit, Göttingen 1963
52) W. JOST
Diffusion, Darmstadt 1957
53) Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties,
Circular of the National Bureau of Standards 500
54) K.K. KELLEY
Bulletin 584, Bureau of Mines
55) R.W. CHRISTY, E. FUKUSHIMA und H.T. LI
J. Chem. Phys. 30 (1959) 136
56) H.A. LAITINEN und R.A. OSTERYOUNG
J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 598

57) H.A. LAITINEN und H.C. GAUR
J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 730
58) E.A. UHSHE, N.G. BUKUN, D.I. LEIKIS und A.N. FRUMKIN
Electrochim. Acta 9 (1964) 431
59) H.A. LAITINEN, R.P. TISCHER und D.K. ROE
J. Electrochem. Soc. 107 (1960) 546
60) J.L. BARTON und J.O'M. BOCKRIS
Proc. Royal Soc. 268 (1962) 458

Lebenslauf

Am 23. März 1938 wurde ich, Dietmar Hoeschen, in Paderborn als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Hoeschen und seiner Ehefrau Louise, geborene Meyer-Pulsen, geboren. Vom Herbst 1944 bis Ostern 1949 besuchte ich die Volksschule in Altenbeken (Kreis Paderborn). Von Ostern 1949 an war ich Schüler des Aloisiuskollegs in Bad Godesberg. An dieser Schule legte ich 1958 die Reifeprüfung ab. Vom Sommersemester 1958 bis zum Wintersemester 1959/60 studierte ich an der Universität Göttingen Physik. Im Sommersemester 1960 wechselte ich zur Universität Bonn. Vom Wintersemester 1960/61 an setzte ich mein Studium an der Universität Göttingen fort. Im Mai 1961 bestand ich die Diplomvorprüfung in Physik. Meine Diplomarbeit über das Thema "Gleichgewichtsmessungen am System Silber-Kupfer(I)-Jodid" fertigte ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen unter der Leitung von Professor Dr. W. Jost an und legte im November 1963 die Diplomprüfung ab. Seither habe ich mich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.